

# **Polyethen-Schichtsilicat-Nanokomposite mit synthetischen Hectoriten**

In situ Polymerisation mittels geträgerter  
Metallocenkatalysatoren

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Katrin Sattler**  
aus Marktredwitz

---

Bayreuth 2008



Tag der Einreichung der Arbeit: 10. Juni 2008

Tag des wissenschaftliche Kolloquiums: 5. Dezember 2008

Prüfungsausschuss:

- |               |                                 |
|---------------|---------------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. J. Breu               |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. J. Senker             |
| 3. Prüfer:    | Prof. Dr. H.-W. Schmidt         |
| 4. Prüfer:    | Prof. Dr. R. Schobert (Vorsitz) |





Die vorliegende Arbeit entstand unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth. Ihm gilt mein besonderer Dank für die bereitwillige Eingliederung meiner Person in den Arbeitskreis AC I nach dem krankheitsbedingten Ausscheiden von Frau Prof. Dr. Karin Weiss. Genauso für die interessante komplexe Aufgabenstellung sowie die wertvollen Hinweise und stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Meiner ersten akademischen Lehrerin Frau Prof. Dr. Karin Weiss danke ich für ihre Unterstützung in Form ihrer äußerst angenehmen Führungsqualitäten sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen und das sehr harmonische Arbeitsverhältnis.

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Senker und Dr. Lena Seyfarth bedanke ich mich für die außerordentlich wertvolle Zusammenarbeit hinsichtlich der Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen und für die zahlreichen engagierten Diskussionen, die für den Fortgang und die Ergebnisse der Arbeit sehr hilfreich waren.

Den Sekretärinnen Iris, Nana und Simone möchte ich für ihre liebevolle und zuverlässige Unterstützung vor allem bei organisatorischen Angelegenheiten recht herzlich danken.

Weiterer Dank gebührt meinen Kollegen Beate, Bernd, Dieter, Lisa, Sonja und Wolfgang für die stete Hilfestellung und die Durchführung zahlreicher Messungen.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr. Rainer Giesa (Labor für Polymerverarbeitung am Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I) für die vielen nützlichen Diskussionen und Messungen im Bereich Polymerverarbeitung und -analytik.

Dr. Christine Wirth und Dr. Wolfgang Seidl danke ich für die wertvollen Tipps und die fortwährende Unterstützung während meiner Arbeit.

Schließlich möchte ich mich bei meinen lieben Laborkollegen Alex, Dominikus, Jürgen und Melli für die entgegengebrachte Freundschaft bedanken, ohne euch wäre Vieles nicht möglich gewesen, Dankeschön!

Gib jedem Tag  
die Chance,  
der schönste  
deines Lebens  
zu werden.

Mark Twain

*Meinen lieben Eltern  
und Alexander gewidmet.*



## **INHALTSVERZEICHNIS**

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
2	Klassische heterogene Metallocenkatalysatorsysteme mit Montmorillonit als Trägermaterial .....	12
2.1	Trägermaterial Montmorillonit.....	12
2.1.1	Säurebehandlung von Montmorillonit .....	14
2.2	Heterogene Metallocenkatalysatorsysteme.....	16
2.3	Heterogene Ethenpolymerisation mit Montmorillonit K10 .....	23
3	Synthetischer Na-Hectorit als Träger in der heterogenen Ethenpolymerisation .....	26
3.1	Klassifizierung der Schichtsilicate <sup>[20]</sup> .....	26
3.2	Synthetische Schichtsilicate .....	30
3.2.1	Vorteile der synthetischen Schichtsilicate.....	30
3.2.2	Synthese von Na-Hectorit <sup>[68,69]</sup> .....	33
3.3	Säurebehandlung von Na-Hectorit .....	35
3.3.1	Na-Hectorit $x = 0,5$ .....	37
3.3.2	Na-Hectorit mit geringerer Schichtladung .....	40
3.4	Charakterisierung von Na-Hectorit .....	42
3.4.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchung .....	42
3.4.2	N <sub>2</sub> -Physisorption .....	47
3.4.3	FTIR-spektrometrische Untersuchung .....	56
3.4.4	Festkörper-MAS-NMR-Untersuchung.....	61
3.4.4.1	Auswertung der Spektren .....	62
3.4.4.2	<sup>1</sup> H-MAS-NMR.....	63
3.4.4.3	<sup>29</sup> Si-MAS-NMR.....	68
3.5	Charakterisierung des heterogenen Cokatalysatorsystems von Na-Hectorit $x=0,5$ mit TIBA.....	74
3.5.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchung .....	76
3.5.2	N <sub>2</sub> -Physisorption .....	78
3.5.3	FTIR-spektrometrische Untersuchung .....	81
3.5.4	Festkörper-MAS-NMR-Untersuchung.....	84

3.5.4.1	$^1\text{H}$ -MAS-NMR.....	84
3.5.4.2	$^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR.....	86
3.5.4.3	$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR.....	92
4	Kationenaustausch bei Na-Hectorit .....	96
4.1	Kationenaustausch: ohne und mit anschließender Säureaktivierung .....	98
4.2	Kationenaustausch nach vorheriger Säureaktivierung .....	109
4.3	Partieller Austausch der Zwischenschichtkationen gegen Kaliumkationen .....	113
5	Interkalation organischer Ammoniumsalze .....	117
5.1	Vollständiger Austausch des Zwischenschichtnatriums .....	117
5.2	Partieller Austausch des Zwischenschichtnatriums .....	120
5.3	Dispergierfähigkeit des heterogenen Katalysatorsystems .....	126
6	Charakterisierung der Polymere .....	129
6.1	Pulverdiffraktometrische Untersuchungen .....	131
6.2	Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen .....	134
6.3	Mechanische Eigenschaften .....	137
7	Experimenteller Teil .....	143
7.1	Arbeitstechnik und Ausgangsmaterialien .....	143
7.2	Physikalisch-chemische Messungen .....	144
7.2.1	Charakterisierung von Trägermaterial / Katalysatorsystem .....	144
7.2.1.1	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy ICP-OES .....	144
7.2.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie TEM .....	144
7.2.1.3	Pulverdiffraktometrie .....	144
7.2.1.4	Physisorption .....	145
7.2.1.5	FTIR-Spektroskopie .....	145
7.2.1.6	Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie .....	145
7.2.2	Charakterisierung der Polymere .....	146
7.2.2.1	Viskosimetrie .....	146
7.2.2.2	Focused Beam Reflectant Measurement- FBRM .....	146
7.2.2.3	Zugprüfung .....	146
7.3	Technische und präparative Verfahren am Schichtsilicat .....	147
7.3.1	Trocknung .....	147

7.3.2	Säurebehandlung der verschiedenen Hectorite .....	147
7.3.3	Kationenaustauschreaktionen .....	147
7.3.3.1	Austausch mit anorganischen Kationen.....	147
7.3.3.2	Darstellung der organischen Kationen.....	148
7.3.3.3	Austausch mit organischen Kationen.....	148
7.3.3.4	Teilweiser Austausch mit organischen Kationen .....	148
7.4	Heterogene Ethenpolymerisation .....	149
7.4.1	Darstellung des heterogenen Katalysatorsystems .....	149
7.4.2	Ethenpolymerisation („Slurry“-Polymerisation: Polymerisation in Heptan mit geträgertem Katalysator).....	149
8	Zusammenfassung .....	150
9	Summary .....	154
10	Literaturverzeichnis .....	158

## ABKÜRZUNGEN

BET	Oberflächenbestimmung nach <b>B</b> runauer, <b>E</b> mmet u. <b>T</b> eller
BJH	Porencharakterisierung nach <b>B</b> arrett, <b>J</b> oyner und <b>H</b> alenda
Cp	$\eta^5$ - <b>C</b> yclopentadienyl
FTIR	<b>F</b> ourier <b>T</b> ransform <b>I</b> nfrared <b>S</b> pectroscopy
HDPE	<b>H</b> igh <b>D</b> ensity <b>P</b> olyethene
I	<b>I</b> ntensität
ICP-OES	<b>I</b> nductively <b>C</b> oupled <b>P</b> lasma - <b>O</b> ptical <b>E</b> mission <b>S</b> pectroscopy
<sup>i</sup> Bu	iso- <b>B</b> utyl
Ind	<b>I</b> ndenyl
KAK	<b>K</b> ationenaustausch <b>k</b> apazität
LDPE	<b>L</b> ow <b>D</b> ensity <b>P</b> olyethene
LLDPE	<b>L</b> inear <b>L</b> ow <b>D</b> ensity <b>P</b> olyethene
M	<b>M</b> etall
MAS	<b>M</b> agic <b>A</b> ngle <b>S</b> pinning
MAO	<b>M</b> ethylalum <b>o</b> xan
NMR	<b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance
PE	<b>P</b> olyethen
PP	<b>P</b> olypropen
ppm	<b>p</b> arts <b>p</b> er <b>m</b> illion
REM	<b>R</b> asterelektronen <b>m</b> ikroskop
TEM	<b>T</b> ransmissionselektronen <b>m</b> ikroskop
TIBA	<b>T</b> riisobutylaluminium
TIBAO	<b>T</b> riisobutylalum <b>o</b> xan
TMA	<b>T</b> rimethylaluminium, <b>T</b> etramethylammonium
Z <sup>n+</sup>	Zwischenschichtkation
ZN	<b>Z</b> iegler- <b>N</b> atta



## **PHYSIKALISCHE KENNWERTE**

$S_{\text{BET}}$  spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]

$V_{\text{P}}$  Porenvolumen [ $\text{ml/g}$ ]

$D_{\text{P}}$  mittlerer Porendurchmesser [ $\text{\AA}$ ]

$M_v$  Viskositätsmittel des Molekulargewichts (Viskosimetrie)

$E$  Elastizitätsmodul [ $\text{MPa}$ ]

$\sigma_{\text{R}}$  Reißspannung = Reißfestigkeit [ $\text{MPa}$ ]

$\epsilon_{\text{R}}$  Reißdehnung [%]

$\sigma_{\text{F}}$  Fließspannung [ $\text{MPa}$ ]

$\epsilon_{\text{F}}$  Fließdehnung [%]



# **1 Einleitung und Zielsetzung**

In den letzten 500 Millionen Jahren hat „Mutter Natur“ immer wieder Materialien mit bemerkenswerten Eigenschaften hervorgebracht. Dabei handelt es sich häufig um eine Kombination von organischen weichen (z.B. Proteine) und anorganischen spröden (z.B. Mineralkristalle) Komponenten, sog. Kompositmaterialien, die eine Vielfalt herausragender Eigenschaften, vor allem aber Härte und eine große Festigkeit, aufweisen.<sup>[1]</sup>

Typische Vertreter sind Perlmutter, Muschelschalen oder die Zähne und Knochen von Wirbeltieren. Die festen aber auch elastischen Knochen beispielsweise bestehen aus dem Eiweiß Kollagen, das fadenförmige Moleküle ausbildet, von denen jeweils drei zu einer Helix verdreht sind. In dieser organischen Matrix liegen winzige Apatitkristallplättchen (2 – 4 nm) vor, die parallel zu den Kollagenhelices orientiert sind. Wie der Organismus diese Kompositmaterialien produziert ist bis heute noch weitgehend ungeklärt.<sup>[2,3]</sup>

Durch die Kompositbildung werden Verbindungen erhalten, die verbesserte und neuartige Produkteigenschaften besitzen. Dabei handelt es sich nicht unbedingt um die Summe der Eigenschaften der Einzelkomponenten, diese bleiben oft nur teilweise erhalten, es bilden sich jedoch ganz neuartige Materialeigenschaften, die noch nicht explizit vorhergesagt werden können. Aus diesem Grund erweist es sich als sehr schwer Kompositmaterialien maßzuschneidern.<sup>[1,4]</sup>

Das bis jetzt älteste bekannte, von Menschenhand hergestellte Kompositmaterial stammt aus dem antiken Mittelamerika. Die Mayas benutzten zum Verzieren und Bemalen von Wänden und Tonwaren eine Farbe, die sie aus Indigo und dem Tonmineral Palygorskit herstellten, das sog. Maya Blue. Auch nach Jahrhunderten des Einflusses von extremen Umweltbedingungen wie Hitze, Feuchtigkeit und Sonnenlicht, behielten diese Gegenstände ihre brillante türkise Farbe (Abbildung 1).<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1:** Maya Blue.

Maya Blue steht bis heute im Interesse der Wissenschaft, auf Grund der äußerst guten Resistenz gegen Chemikalien, Lösungsmittel, oxidierenden und reduzierenden Reagenzien. Diese Stabilität beruht auf der Einlagerung der Farbmoleküle in die Kanäle des Silicats, das wie ein Käfig fungiert und zusätzlich auf einer Reaktion des Indigos mit dem Wirtsgitter, was zu einer Farbveränderung des Farbstoffs von blau nach türkis führt. Diese Art der Farbkonservierung ist von keinem anderen antiken Volk bekannt.<sup>[5,6]</sup>

Wie bei den antiken Mayas war auch die erste industrielle und kommerzielle Nutzung von Kompositmaterialien in der Farb- und Lackherstellung. In den 50'er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden dafür anorganische Pigmente in der organischen Phase suspendiert.

Heutzutage kommen Kompositmaterialien in den verschiedensten Gebieten als Werkstoffe zum Einsatz, wie zum Beispiel in Hautpflege- und Hautschutzprodukten, bei leistungsfähigen Lasern, für pH-Sensoren, Flüssigkristallen, kratzfeste Beschichtungen, Zahnfüllungen und vielen mehr. Durch die teilweise aufwändigen und kostenintensiven Herstellungsmethoden ist jedoch die ökonomische Anwendung derzeit nur in Einzelfällen gegeben.<sup>[1]</sup>

Wissenschaftler des Max-Planck-Instituts für Metallforschung und der Österreichischen Akademie der Wissenschaften haben herausgefunden, dass die Ursache für die optimale Festigkeit und die hohe Toleranz der harten biologischen

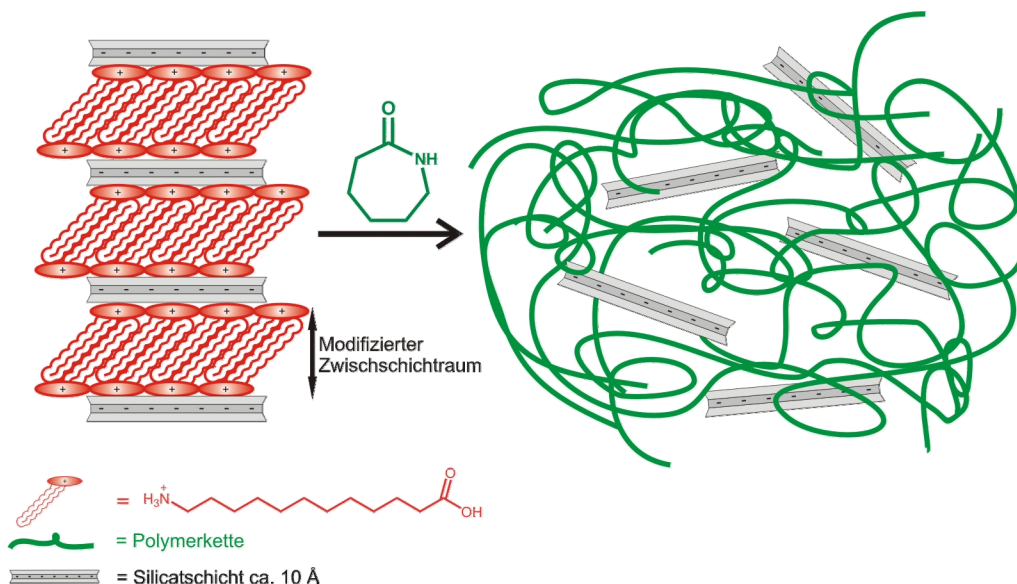
Materialien, auf dem Nanometermaßstab ( $< 30 \text{ nm}$ ) der darin enthaltenen Mineralpartikel beruht. Wenn wenigstens eine Dimension einer Komponente des Kompositmaterials im nanoskaligen Bereich liegt, spricht man von sog. Nanokompositen.<sup>[7]</sup> Nanopartikel bestehen aus einigen wenigen bis mehreren hundert Atomen oder Molekülen und sind demzufolge von der Größe her zwischen Atomen/Molekülen und Bulk-Festkörpern einzuordnen. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind auf Grund dessen zwischen diesen beiden Grenzfällen einzuordnen, was zwei interessante Effekte mit sich bringt:<sup>[8]</sup>

- **Oberflächeneffekt:** Nanopartikel besitzen eine sehr große spezifische Oberfläche, d.h., sehr viele Atome befinden sich an der Oberfläche der Teilchen. Die Atome befinden sich dadurch in einem erhöhten energetischen Zustand, da sie gegenüber Atomen aus dem Inneren der Partikel eine unvollständige Koordination besitzen, was deren chemische Reaktivität bzw. katalytische Aktivität steigert.<sup>[8]</sup>
- **Quanteneffekt:** Nanopartikel weisen auf Grund der wenigen konzentrierten Atome eine bedeutend geringere Anzahl an Elektronen auf, als Teilchen mit einer großen Atomanzahl. Der Abstand der einzelnen Elektronenniveaus ist dadurch vergrößert und es muss wieder zu diskreten Niveaus übergegangen werden und damit kann nicht mehr von einem quasi kontinuierlichen Zustand im Festkörper gesprochen werden. Es resultieren verschiedene vom normalen Material abweichende Eigenschaften, vor allem im Bereich der Optoelektronik und des magnetischen Verhaltens der Nanopartikel.<sup>[8,9]</sup>

Die enorme Eigenschaftsverbesserung durch Additive (Füllstoffe) im Nanometermaßstab hat sich auch der Kunststoffindustrie zu Nutzen gemacht. In den Toyota Central Research and Development Laboratories gelang 1986 zum ersten Mal die Herstellung eines Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposits aus Montmorillonit und Nylon-6. Der Entwicklungschef Dr. Kamigaito, war fasziniert von der Stabilität organischer Verbindungen in Fossilien, was er auf die anorganischen Komponenten zurückführte. Daraufhin entwickelte er ein neues Konzept, in dem er organische Polymere in anorganische Tonminerale interkalierte.<sup>[10,11]</sup>

Um die Affinität des hydrophilen anorganischen Silicats zu den hydrophoben organischen Monomereinheiten,  $\epsilon$ -Caprolactam, zu verbessern, wurde zwischen die Schichten (Zwischenschichtraum) von Montmorillonit kationische 12-Aminolaurinsäure eingelagert, die gleichzeitig als Initiator für die kationische Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam zu Nylon-6 fungiert (Abbildung 2).

Nach der Polymerisation wurde ein neuartiges Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposit erhalten, in dem der organisch modifizierte Montmorillonit in ca. 1 nm starken, flächigen und voneinander getrennten Silicatlamellen in der Kunststoffmatrix vorliegt.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 2:** Toyota Prozess.

Seit diesem Zeitpunkt hat die Entwicklung und Forschung auf dem Gebiet der Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositherstellung einen rasanten Aufschwung erlebt, was schon an Hand der stark gestiegenen Anzahl von Publikationen der letzten Jahre deutlich wird. Im Jahr 1991 wurde eine einzige Veröffentlichung über dieses Thema geschrieben, während es im Jahr 2007 schon 1116 Artikel waren.

Eine Klassifizierung der Nanokomposite kann nach zwei verschiedenen Kriterien erfolgen; zum einen nach dem Herstellungsprozess der Kompositmaterialien und

zum anderen entsprechend dem Verknüpfungsmechanismus der anorganischen Bausteine mit der organischen Matrix.<sup>[12]</sup>

Für die Herstellung der Nanokomposite können definierte anorganische Nanobausteine, wie Cluster und Partikel, vorgeformt und anschließend in die Matrix eingebracht werden.

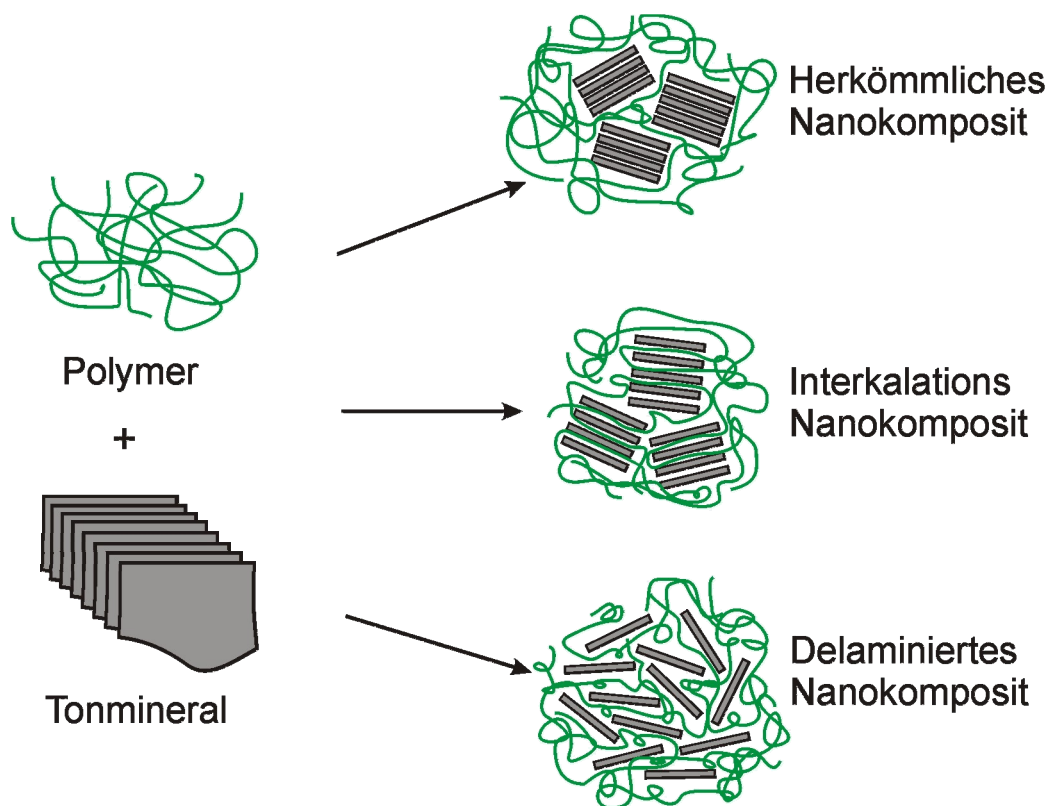
Des Weiteren ist eine Darstellung in einem Zwei-Stufen-Prozess möglich, in dem ein sekundäres Netzwerk in situ in einem bereits vorhandenen gebildet wird. Beispiel dafür ist die Herstellung organischer Polymere in vorgeformten anorganischen Nanobausteinen wie z.B. Zeolithen oder zwischen den Schichten von Silicaten. Eine andere Möglichkeit ist das Einbringen des anorganischen Anteils während dessen Bildung, beispielsweise durch Polykondensation, in die fertige organische Matrix. Außerdem besteht die Möglichkeit der simultanen Bildung beider Komponenten, was zu äußerst homogenen Materialien führt.<sup>[13]</sup>

Die zweite Unterscheidung erfolgt nach Art der chemischen Wechselwirkung von anorganischen Füllstoffen mit der organischen Matrix. *Klasse 1* sind Komposite bei denen schwache Wechselwirkungen zwischen den Komponenten vorliegen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals'sche-Wechselwirkungen oder elektrostatische Kräfte. Als *Klasse 2* Materialien werden die Systeme bezeichnet, in denen die einzelnen Komponenten durch starke Wechselwirkungen (kovalente oder koordinative Bindung) miteinander verknüpft sind.<sup>[12]</sup>

Das große Interesse an Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen liegt darin begründet, dass man schon bei sehr geringen Additivkonzentrationen von ungefähr 3 Gew.-% eine enorme Eigenschaftsverbesserung des Polymers erzielt. Um die gleichen Verbesserungen z.B. der Steifigkeit durch andere Füllstoffe zu erhalten, müssen mindestens 15 Gew.-% Glasfasern oder 30 – 40 Gew.-% eines konventionellen Additivs in die Kunststoffmatrix eingelagert werden.<sup>[14]</sup> Durch den hohen Anteil an Füllstoffen steigt die Dichte des Materials stark an, was für einige Anwendungen, zum Beispiel im Automobil- und Flugzeugbau, ein unerwünschter

Nebeneffekt ist und durch den geringen Gewichtsanteil an Schichtsilicaten als Additiv in Polymer-Silicat-Nanokompositen vermieden werden kann.<sup>[14]</sup>

Verantwortlich für die Effizienz, schon bei geringen Additivkonzentrationen, ist die Fähigkeit der Schichtsilicate die einzelnen Schichten aufzuweiten und dadurch ein Eindringen des Polymers in den Zwischenschichtraum zu ermöglichen (interkalieren) und letztendlich im Idealfall die Schichten in einzelne Lamellen zu trennen (delaminieren) (Abbildung 3).<sup>[11]</sup>



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung der verschiedenen Nanokomposite.

Um eine vollständige Delaminierung des Tonminerals im Polymer zu erzielen, werden in der Regel bei den Schichtsilicaten hydratisierte Zwischenschichtkationen, wie z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gegen langkettige organische Kationen ( $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$ ) ausgetauscht, bei denen es sich in der Regel um organische Ammoniumionen handelt. Durch den hydrophoben Charakter der organischen Kationen werden die zuvor hydrophilen Silicatlamellen hydrophob. Man spricht in diesem Zusammenhang



auch von Organophilierung. Dadurch wird einerseits die Affinität zu organischen Monomeren, wie zum Beispiel Ethen und Propen, erhöht. Andererseits wird durch die Aufweitung des Zwischenschichtraums, auf bis zu 30 Å, die Einlagerung der Polymerstränge erleichtert.<sup>[11,12,15]</sup>

Die Fähigkeit zum Austausch der Zwischenschichtkationen birgt außerdem die Möglichkeit, das Katalysatorsystem in den Zwischenschichtraum einzubringen und somit die Polymerisationsreaktion direkt zwischen den Silicatlamellen zu starten und durchzuführen.<sup>[10,11]</sup>

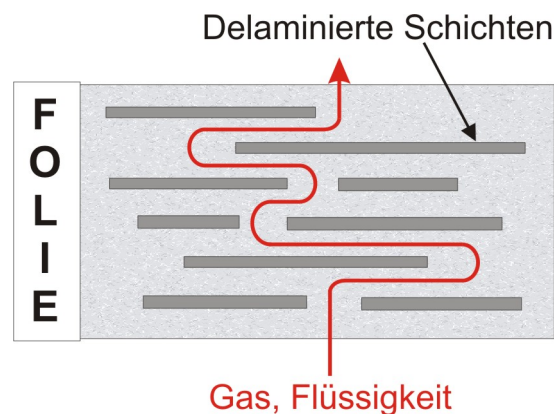
Bei vielen Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen gibt es nur eine teilweise Delaminierung in einzelne Schichten; der sog. Delaminierungsgrad gibt den Anteil der Silicatlamellen wieder, die vollständig voneinander getrennt wurden und nicht mehr in Schichtpaketen vorliegen.

Aus der Erhöhung des Delaminierungsgrades resultiert ein außerordentlich hohes Längen-zu-Dicken-Verhältnis (Aspektverhältnis) der Schichtsilicate von über 100, mit dem sie herkömmliche Füllstoffe deutlich übertreffen. Dies ist der Grund für die Zunahme der mechanischen Festigkeit und des E-Moduls von bis zu 70 % schon bei einer geringen Füllstoffmenge.<sup>[14]</sup> Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften baut General Motors inzwischen in mehreren Modelle Teile aus Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen ein.

Die Kompositbildung von Polymeren mit Schichtsilicaten führt neben einer erhöhten mechanischen Festigkeit und Wärmeformstabilität ebenfalls zu einer deutlichen Verbesserung der Barrierewirkung gegenüber Flüssigkeiten und Gasen. Diese ist von großem Interesse für Automobilhersteller, beispielsweise bei der Produktion von Tanks und Kraftstoffleitungen, die nur eine geringe Emission und damit einen niedrigen Verlust von Kraftstoff aufweisen.

Eastman Chemicals nutzt diese Barriereeigenschaften bei der Herstellung von PET-Mehrschichtverbund für Getränkeflaschen.<sup>[16]</sup>

Für die erhöhte Barrierewirkung ist neben dem hohen Delaminierungsgrad eine gute Anbindung des Additivs an die Matrix und eine parallele Orientierung der Schichten zu der Oberfläche verantwortlich. Wie in Abbildung 4 dargestellt muss das Permeat (Gas, Flüssigkeit) dadurch einen sehr viel längeren Weg durch das Polymer zurücklegen. Deshalb ist solch eine Folie um ein vielfaches undurchlässiger für Permeate als eine Folie ohne Füllstoff.<sup>[17,18]</sup>



**Abbildung 4:** Mechanismus der Barrierewirkung.

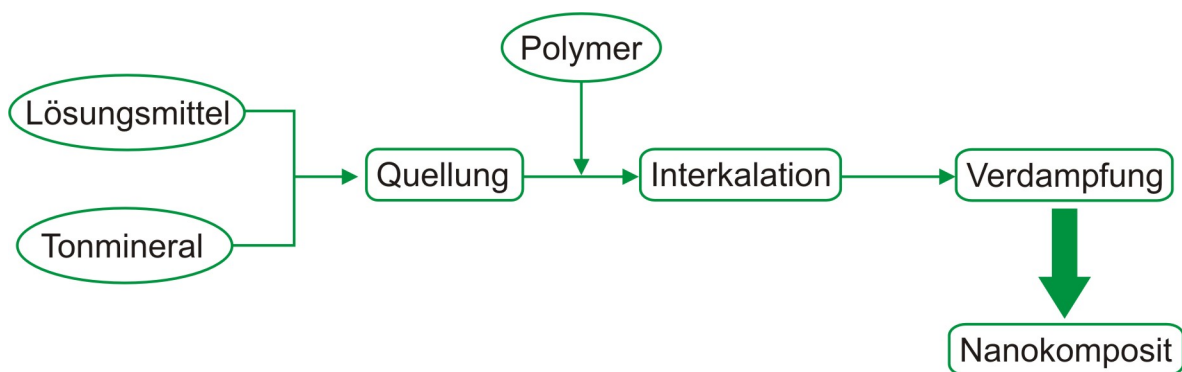
Ein weiteres Anwendungsgebiet der Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposite resultiert aus ihrem Brandverhalten. Sie fungieren nicht nur als Flammenschutzmittel, sondern es wird zusätzlich das Abtropfen von brennendem Polymer und die Freisetzung von brennbaren Pyrolysegasen verhindert. In einigen Fällen wird auch die Rauchdichte herabgesetzt. Im Handel sind bereits flammgeschützte Elektrokabel mit Schichtsilicaten als Additiv erhältlich (Kabelwerk Eupen, Belgien).<sup>[19]</sup>

Die Herstellung von Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen kann auf drei unterschiedlichen Syntheserouten erfolgen:<sup>[8,11]</sup>

- (1) Lösungsinterkalation
- (2) Schmelzinterkalation
- (3) In situ Polymerisation

(1) Lösungsinterkalation:

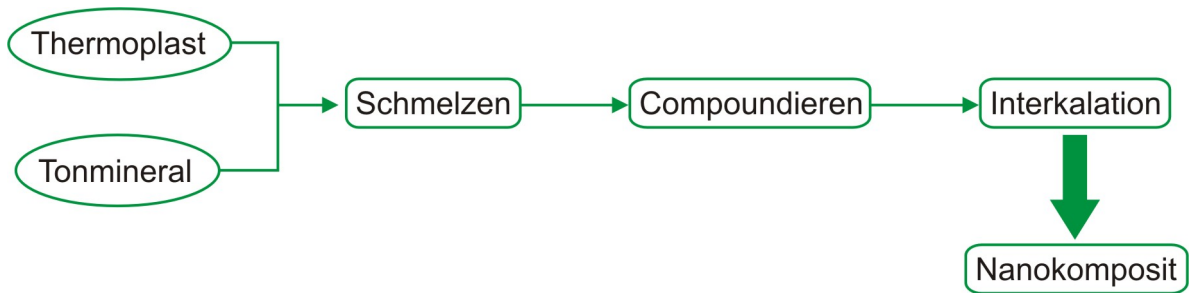
Entsprechend Abbildung 5 werden Tonminerale zunächst in einem Lösungsmittel dispergiert und gequollen (Gel-Struktur). Die treibende Kraft bei dieser Methode ist der Entropiegewinn bei der Desorption der Lösungsmittelmoleküle während der Interkalation des Polymers, wodurch auch die Abnahme der Konformations-Entropie der interkalierten Polymerketten kompensiert wird. Sowohl das Schichtsilicat als auch das Polymer müssen in dem gewählten Lösungsmittel gut löslich sein. Mit diesem Verfahren besteht die Möglichkeit auch Polymere, die eine niedrige Polarität besitzen (z.B. Polyethen), in das Schichtsilicat zu interkalieren. Diese Art der Nanokompositbildung ist jedoch aus umwelttechnischen Aspekten nicht die Methode der Wahl, weil große Mengen an Lösungsmittel benötigt werden.



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Lösungsinterkalation.

(2) Schmelzinterkalation:

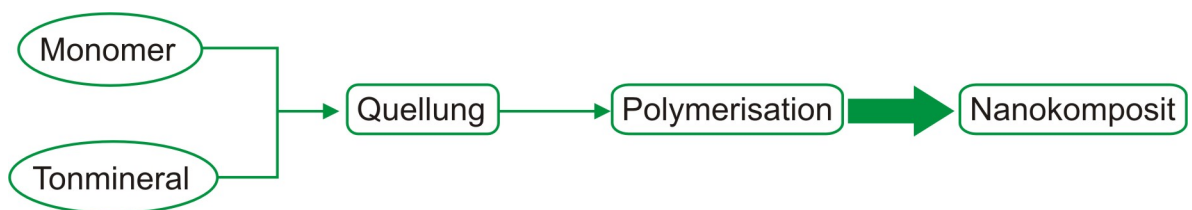
Eine andere Herstellungsmethode ist die Schmelzinterkalation (Abbildung 6), hierbei wird das Polymer in der Schmelze direkt mit dem Schichtsilicat im Extruder gemischt, wobei die Polymerketten in den Zwischenschichtraum eindringen können. Um eine hinreichende Wechselwirkung zwischen anorganischen Silicaten und organischen Polymeren zu erzielen, wird das Tonmineral vorher mit organischen Ammoniumsalzen modifiziert. Eine vollständige Delaminierung ist jedoch mit dieser Methode nur schwer zu realisieren.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Schmelzinterkalation.

### (3) In situ Polymerisation:

Die vollständige Delaminierung eines Tonminerals in einer Polymermatrix kann am besten mit einer in situ Polymerisation direkt im Zwischenschichtraum des Silicats erreicht werden (Abbildung 7). Dabei wird das Schichtsilicat so modifiziert, dass es im Monomer quellen kann und damit die Polymerisation zwischen den Schichten gestartet werden kann. Durch das Wachstum des Polymers im Zwischenschichtraum entsteht ein sterischer Druck, der zur Delamination des Silicats führen kann.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der in situ Polymerisation.

Welche Syntheseroute letztendlich für die Herstellung eines bestimmten Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposits gewählt wird, hängt immer von den jeweiligen Komponenten des Kompositmaterials ab und kann nicht pauschal festgelegt werden.

## **Zielsetzung**

Bisher haben Prof. *Weiss et al.* an der Universität Bayreuth ein heterogenes Katalysatorsystem entwickelt, das sowohl zur Ethen- als auch zur Propenpolymerisation befähigt ist. Mit säureaktiviertem Montmorillonit K10 als Trägermaterial, Triisobutylaluminium (TIBA) als Cokatalysator und verschiedenen Zirconocen- und Titanocenkomplexen konnten sehr hohe Aktivitäten in der Olefinpolymerisation erzielt werden.

Um Erkenntnisse über die Anbindung des Katalysatorsystems an das Schichtsilicat zu erhalten soll das synthetische Silicat Na-Hectorit für die heterogene metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation aktiviert werden. Anschließend sollen die strukturellen Eigenschaften und die reaktiven Zentren des Schichtsilicats sowie des heterogenen Katalysatorsystems durch unterschiedliche Messmethoden genauer charakterisiert werden. Durch Modifizierung mit den unterschiedlichsten Zwischenschichtkationen werden neue Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Aktivität in der Olefinpolymerisation gewonnen und zusätzlich eine bessere Dispergierbarkeit der Schichtsilicate im Polymer gewährleistet. Des Weiteren stehen mit synthetischen Schichtsilicaten Füllstoffe zur Verfügung, die eine sehr viel größere laterale Ausdehnung aufweisen, als natürliche Tonminerale. Daher muss, um ein großes Aspektverhältnis zu erhalten, nicht vollständig delaminiert werden, wodurch die eingelagerten Plättchen ihre Festigkeit und Steifigkeit nicht verlieren, was eine ideale Voraussetzung für die Herstellung von Nanokompositen ist.

Als wichtigster Aspekt ist die Kompositbildung zu nennen, die durch diese spezielle heterogene Katalysemethode in situ erzielt werden kann, wodurch ein weiterer Compoundierschritt unnötig wird und Materialien mit herausragenden neuartigen Eigenschaften erhalten werden. Zum Schluss werden die Eigenschaften der so erhaltenen unterschiedlichen Kompositmaterialien wie die Verteilung des Silicats im Polymer, die Anbindung des Schichtsilicats an die Polymermatrix sowie mechanische Eigenschaften untersucht.

## **2 Klassische heterogene Metallocenkatalysatorsysteme mit Montmorillonit als Trägermaterial**

### **2.1 Trägermaterial Montmorillonit**

In der klassischen heterogenen Metallocenkatalyse wurde bisher das natürliche Tonmineral Montmorillonit eingesetzt. Montmorillonit ist der Hauptbestandteil des Gesteins Bentonit, das oft mit aktiven Vulkanismus in Zusammenhang steht und sowohl in der Oberkreide Nordamerikas (Wyoming, Montana) als auch im Tertiär in Bayern, Schottland, Sardinien, Irak, Yemen, Ägypten und Zypern zu finden ist. Die Lagerstätten des Bentonits in Bayern befinden sich in der Nähe von Moosburg. Zur Herkunft des Montmorillonits gibt es unterschiedliche Theorien: wie umgewandelte vulkanische Gläser, montmorillonitisiertes Ejektionsmaterial des Riesenkraters, umgelagerte Kreide oder evtl. eine postvulkanisch hydrothermale Entstehung.<sup>[20]</sup>

Montmorillonit gehört, als Tonmineral, zur Familie der 2:1-Schichtsilicate und der Gruppe der dioktaedrischen Smectite (Kapitel: 3.1). In der Tetraederschicht ist ein geringer Anteil der  $\text{Si}^{4+}$  Kationen durch  $\text{Al}^{3+}$  substituiert und in der Oktaederschicht ein Teil der  $\text{Al}^{3+}$  Kationen durch  $\text{Mg}^{2+}$ , was zu einer negativen Schichtladung von  $x \approx 0,36$  führt. Diese wird durch hydratisierte  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen im Zwischenschichtraum kompensiert. Die Wassermoleküle aus dem Zwischenschichtraum können bei 100 – 200 °C reversibel abgegeben werden, der Schichtabstand variiert aus diesem Grund von Werten kleiner 10 Å bei 0 Gew.-% Wasser bis zu etwa 15 Å bei mehr als 20 Gew.-%.<sup>[20]</sup>

Das hohe Quellvermögen von Montmorillonit und die Fähigkeit die Zwischenschichtkationen vollständig gegen anorganische und organische Kationen auszutauschen verschaffen dem Tonmineral eine herausragende Stellung, was durch die verbreitete technische Anwendung verdeutlicht wird.<sup>[21,22]</sup> Beispielsweise in der Bauindustrie als Additiv für Mörtel, Zement und Beton, in Farben und Lacken, als Thixotropierungsmittel bei Bohrungen sowie als Dichtungsmittel. Die ursprüngliche

Verwendung als Entfärbungsmittel zur Aufhellung dunkler Öle hat sich im Laufe der Jahre durch neue, moderne Technologien entscheidend gewandelt. Aus den Bleicherden sind Adsorptionserden geworden, wobei neben dem hohen Adsorptionsvermögen für Farbkomponenten und andere unerwünschte Ölbegleitstoffe vor allem ihre katalytischen Eigenschaften sowie ihre Ionenaustauschfähigkeit von entscheidender Bedeutung sind. Montmorillonit kommt heute sowohl als Filtermaterial in der Lebensmitteltechnologie, als auch als Binde- und Bleichmittel für Öle und ebenfalls als Katzenstreu zum Einsatz.<sup>[23]</sup>

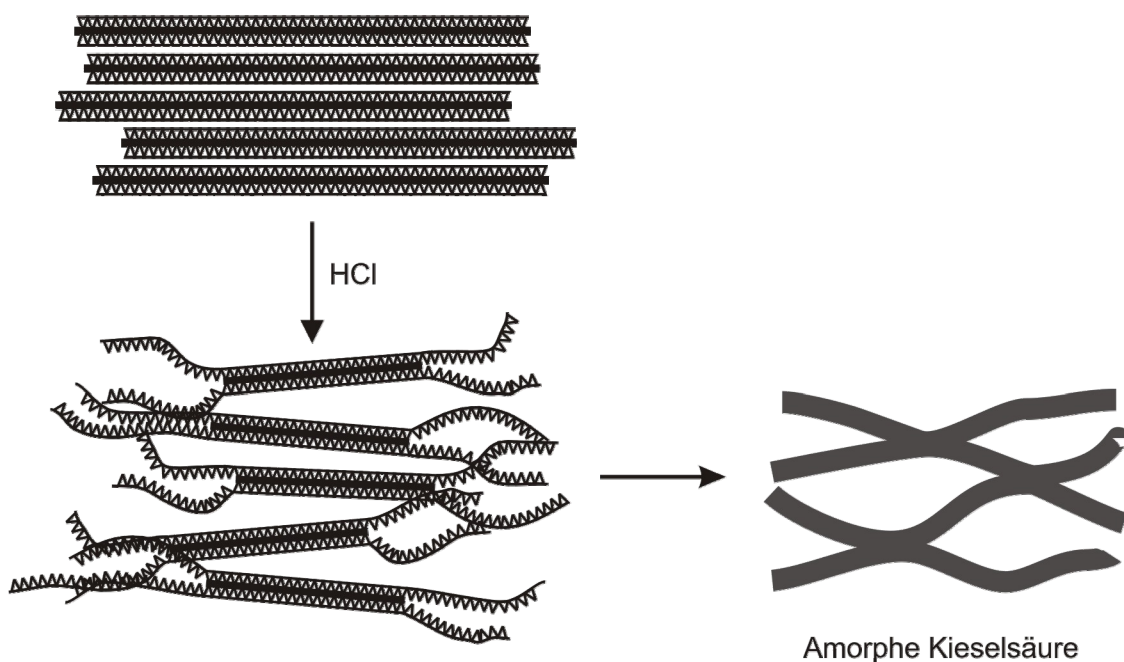
Durch Säureaktivierung von Montmorillonit eröffnen sich weitere technisch interessante Anwendungsgebiete des Tonminerals; eines davon ist die Eignung als Trägermaterial für die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation.

### 2.1.1 Säurebehandlung von Montmorillonit

Seit der Entdeckung, dass durch Säurebehandlung von Bentoniten hochaktive Bleicherden entstehen, hat sich das Anwendungsgebiet für diese Materialien stark gewandelt und vergrößert.<sup>[23]</sup> Es entstehen mesoporöse Produkte, die eine sehr große Oberfläche besitzen ( $S_{\text{BET}} > 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Durch die Behandlung mit Säure werden zuerst die Zwischenschichtkationen gegen Protonen ausgetauscht. Diese Form des Silicats ist nicht stabil, durch Autotransformation werden die Protonen gegen Kationen aus der Oktaederschicht ausgetauscht. Mit Fortschreiten der Einwirkzeit der Säure werden immer mehr Kationen aus der Oktaederschicht gelöst und substituieren die Protonen und Zwischenschichtkationen in der Zwischenschicht.<sup>[24,25]</sup>

Die Silicatplättchen werden vom Rand her durch den Säureangriff reißverschlussartig aufgebrochen. Die an den Rändern entstandenen OH-Gruppen kondensieren zum Teil zu amorpher Kieselsäure (Abbildung 8). Dadurch wird eine Aufweitung der Ränder hervorgerufen, wodurch sich der Porendurchmesser vergrößert und ein dreidimensionales Porensystem gebildet wird.



**Abbildung 8:** Säurebehandlung von Schichtsilicaten.



Eine kurze Einwirkzeit der Säure führt zu Brønstedt-sauren Zentren im Tonmineral, hervorgerufen durch Protonen, die die austauschfähigen Kationen im Zwischenschichtraum substituieren. Mit andauernder Säurebehandlung werden diese Protonen von den herausgelösten Ionen aus der Oktaederschicht verdrängt; was dazu führt, dass Lewis- und Brønstedt-saure Zentren nebeneinander vorliegen. Lewis-Acidität wird vor allem in eisenhaltigen Tonmineralien durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen hervorgerufen.  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen polarisieren Zwischenschichtwasser und führen damit zu Brønstedt-Acidität. Ein Maximum an Säurestärke wird demzufolge durch Dehydratisierung (Calcinieren bei 100 – 200 °C) erzielt.<sup>[26]</sup>

Für den Grad der Zersetzung der Oktaederschicht sind zum einen die gewählten Reaktionsbedingungen, wie Konzentration der Säure, Temperatur und Dauer der Säurebehandlung, verantwortlich. Zum anderen beeinflusst die Zusammensetzung des Silicats die Resistenz gegenüber der Säure. Ein- und zweiwertige Kationen wie  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  werden sehr viel schneller aus der Oktaederschicht herausgelöst als dreiwertige, wie beispielsweise  $\text{Al}^{3+}$ . Das bedeutet, dass sich trioktaedrische Tonminerale sehr viel schneller in der Säure zersetzen als dioktaedrische. Genauso ist ein magnesiumreicher Montmorillonit sehr viel anfälliger für die Säure als ein magnesiumarmer.

Ebenso beeinflusst die Art der Zwischenschichtkationen entscheidend die Stärke des Säureangriffs, z.B. lassen sich  $\text{Cs}^+$  und organische Ammoniumionen, wie Tetramethylammonium (TMA) auch durch starke Penetration mit Säure nur teilweise durch Protonen ersetzen. Bei härteren Bedingungen werden die Schichten vom Rand her angegriffen. Je länger die Ketten der Ammoniumionen sind, desto besser ist das Mineral vor einem Säureangriff „geschützt“. Dies hängt mit dem verringerten Quellvermögen des Silicats und der großen Selektivität der Zwischenschichtkationen (Kapitel: 3.1) zusammen; die Kationen „verstopfen“ sozusagen regelrecht den Zwischenschichtraum und verhindern so das Eindringen der Protonen.<sup>[27,28]</sup>

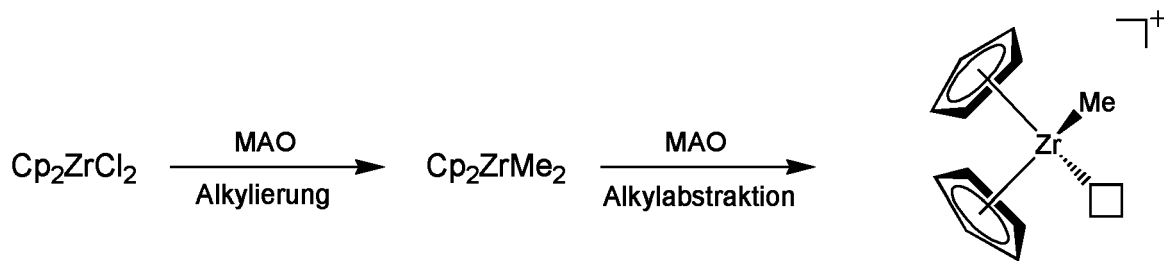
## 2.2 Heterogene Metallocenkatalysatorsysteme

Im Jahre 1933 entwickelte die britische Imperial Chemical Industries (ICI) ein Verfahren zur radikalischen Hochdruckpolymerisation von Ethen. Der hohe Druck und die hohe Temperatur führten nur zu hochmolekularen, lang- und kurzkettenverzweigten Polyethen niedriger Dichte (LDPE; low density polythene).<sup>[29]</sup> Karl Ziegler gelang es 24 Jahre später mit dem System Titantetrachlorid/Diethylaluminiumchlorid durch Polyinsertion bei Normaldruck und Raumtemperatur die Herstellung von linearem Niederdruck-HDPE (high density polyethene) hoher Dichte.<sup>[30,31]</sup> Giulio Natta hat mit dem gleichen System von Ziegler einheitliche Poly- $\alpha$ -Olefine hergestellt.<sup>[32]</sup>

Bei modernen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen wird Titantetrachlorid auf Magnesiumchlorid fixiert und zur elektronischen Absättigung von Lewis-aciden Zentren mit Lewis-Basen als Elektronendonoren versetzt. Für den aktiven Katalysator wird durch Zugabe von Organoaluminium-Komponenten (z.B.  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ )  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{TiCl}_3$  reduziert.<sup>[33]</sup>

Um den Reaktionsmechanismus des Katalysatorsystems besser verstehen zu können, wurden auch Metallocene mit einheitlichen Katalysezentren („single-site“ Katalysatoren) als Modellverbindungen genutzt. Hierbei handelt es sich um Übergangsmetallkomplexe (z.B. Ti, Hf, Zr) mit Cyclopentadienyl- (Cp-) oder substituierten Cyclopentadienyl-Liganden (sog. Sandwichkomplexe), die erst durch die Entdeckung von MAO (Methylalumoxan) als Co-Katalysator, durch H. Sinn und W. Kaminsky, in das Interesse der Industrie rückten.<sup>[34]</sup>

In zwei Schritten wird das Metallocendichlorid durch MAO als Cokatalysator aktiviert. Zuerst werden die beiden Chloratome gegen Methylgruppen ausgetauscht und anschließend ein Methylanion durch den Cokatalysator entfernt, wodurch die eigentliche katalytische Spezies, das Metallocenmonomethylkation, gebildet wird. Das Alumoxananion stabilisiert das neu entstandene, sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigte Kation durch eine schwache Ionenpaarwechselwirkung (Abbildung 9).<sup>[35,36]</sup>



**Abbildung 9:** Aktivierung von Metallocenen mit Methylalumoxan MAO.

MAO entsteht bei der partiellen Hydrolyse von Trimethylaluminium (TMA) und bildet bis jetzt nicht vollständig aufgeklärte Käfigstrukturen, welche mit den Metallocenen sowohl schlafende inaktive als auch aktive Katalysezentren bilden (Kapitel: 3.5). Die Existenz der schlafenden inaktiven Spezies ist auch der Grund für den großen Überschuss an MAO (Verhältnis Al/Übergangsmetall  $\approx 10^4$ ), der für die Metallocenaktivierung nötig ist.<sup>[37,38]</sup> Zusätzlich tritt beim homogenen Einsatz sog. Reaktor fouling auf (anhaften von Polymer an der Reaktorwand), welches einen großen Reinigungsaufwand bedeutet und somit äußerst kostenintensiv ist. Im homogenen System ist zudem sowohl eine thermische Kontrolle, als auch eine kontinuierliche Prozessführung verhindert, wodurch die Morphologie des Polymers uneinheitlich wird. Aus diesen Gründen ist der industrielle Einsatz homogener Metallocen Katalysatorsysteme auf einige wenige Anwendungen beschränkt.

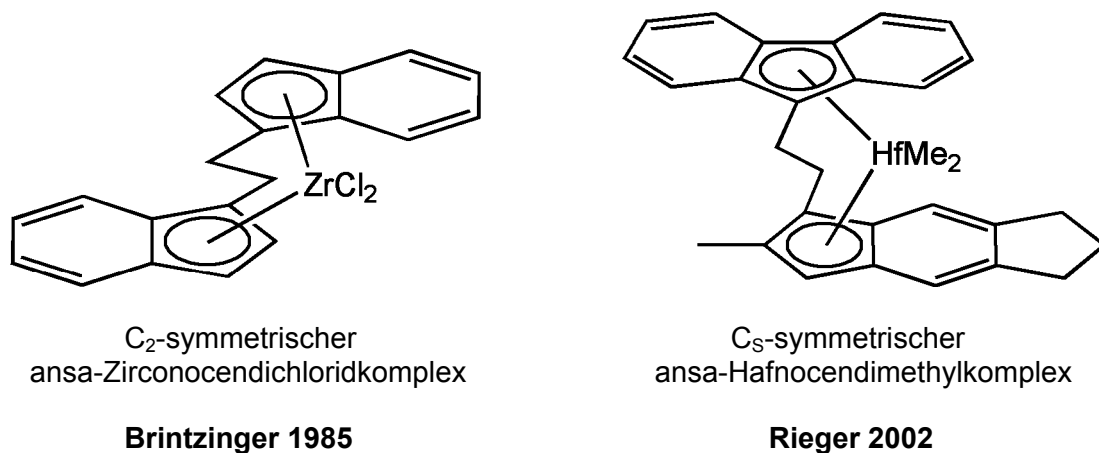
Neben den klassischen Cokatalysatoren können auch aluminiumfreie Gegenionen verwendet werden, (Pentafluorotetraphenyl)borat  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  stellt darunter eine hochaktive und hohe Molmassen erzeugende Alternative dar.<sup>[39,40]</sup>

Nach der Entdeckung von MAO erlebte die Entwicklung industriell interessanter Metallocene einen rasanten Aufschwung. Anfang der achtziger Jahre synthetisierten *Brintzinger et al.* chirale (*rac*- und *meso*-Form) *ansa*-Metallocene (lat. *ansa* = Henkel), die hochisotaktisches Polypropylen erzeugen (Abbildung 10).<sup>[41-43]</sup>

Durch Strukturvariationen der Cyclopentadienyl- bzw. Indenyl liganden der Metallocenkomplexe konnten in den vergangenen Jahren sowohl die

Katalysatorproduktivität als auch die Stereospezifität der Polyolefine wesentlich gesteigert werden.

*Rieger et al.* entwickelten „dual-side“-Komplexe mit  $C_S$ -Symmetrie die ein hochmolekulares elastomeres Polymer liefern, das mit Ziegler-Natta-katalysierten EPDM-Polymeren (Ethen-Propen-Dien-Kautschuk) vergleichbar ist, welches durch den kontrollierten Einbau von Stereofehlern in die isotaktische Polymerkette entsteht (Abbildung 10).<sup>[44,45]</sup>



**Abbildung 10:** Wichtige Metallocenkomplexe für die Olefinpolymerisation.

Trotz dieser Entwicklungen und aller positiver Prognosen blieb der Einzug der MAO-aktivierten Metallocenkatalysatoren in die großtechnische Anwendung aus.

Im Jahr 2000 wurden nur ca. 3 % aller Polyolefine mit Metallocenkatalysatoren hergestellt. Dies ist auf die problematische Heterogenisierung des Katalysatorsystems zurückzuführen, die zum einen für den Einsatz in bereits bestehende Polymerisationsverfahren („drop-in“-Technologie) nötig ist und zum anderen zusätzlich um kosten- und arbeitsintensives Reaktor fouling zu vermeiden.

Durch Heterogenisierung wird das Katalysatorsystem immobilisiert, dabei dürfen weder die Aktivierung noch die durch das Metallocen maßgeschneiderten Eigenschaften des Polymers gravierend beeinflusst werden.

Als anorganische Trägermaterialien sind  $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2$ , Zeolithe<sup>[46-48]</sup> und Tonminerale gebräuchlich. Es können aber auch organische Verbindungen wie Polystyrol, Polysiloxane,<sup>[49,50]</sup> Cyclodextrin<sup>[51]</sup> oder Stärke zum Einsatz kommen.

Das für die Ziegler-Natta-Polymerisation übliche  $\text{MgCl}_2$  erwies sich zunächst als Trägermaterial für das Metallocensystem als untauglich, da Polymere mit sehr breiten Molgewichtsverteilungen erhalten wurden. Durch entsprechende chemische und physikalische Vorbehandlung ist jedoch inzwischen der Einsatz als Träger möglich, wobei auch enge Molgewichtsverteilungen erzielt werden.<sup>[52-55]</sup>

Durch Heterogenisierung kann das Verhältnis Cokatalysator/Metallocen im Vergleich zum homogenen System deutlich verringert werden ( $\leq 10^3$ ). Außerdem können auch einfache Aluminiumalkyle wie  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$  oder  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  (Triisobutylaluminium TIBA) als Cokatalysatoren verwendet werden, deren Handhabung viel unproblematischer ist als die von MAO.<sup>[39,40]</sup>

Aktuell werden in der Industrie für die Polyethen- und Polypropen-Polymerisation vor allem  $\text{SiO}_2/\text{AlR}_3/\text{Metallocen}/\text{MAO}$ -,  $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Metallocen}$ - oder  $\text{SiO}_2/\text{AlR}_3/\text{Metallocen}/\text{Borat}$ -Systeme eingesetzt.

Ein neuartiges Trägermaterial ist das W.R. Grace IOLA™ System, bestehend aus einer sprühgetrockneten Mischung aus Schichtsilicat und Kieselgel. Die porösen sphärischen Partikel besitzen starke Lewis-Säure-Eigenschaften und sind in der Lage das MAO-Metallocen-Katalysatorsystem zu immobilisieren.<sup>[56]</sup>

Die Metallocenkatalysatorsysteme können auf unterschiedliche Art und Weise auf die verschiedenen Trägermaterialien aufgebracht, also immobilisiert werden:

- Bei der **Selbstimmobilisierung** besitzt das Metallocen Alkenyl- bzw. Alkynylsubstituenten am Liganden, die in das Polymer eingebaut werden wodurch eine Heterogenisierung für die Weiterpolymerisation stattfindet.<sup>[49,57]</sup>

- Die **direkte Heterogenisierung** des homogenen Cokatalysator/Metallocen-systems: Durch Physisorption wird das vorgefertigte homogene System auf ein mit Aluminiumalkyl behandeltes Trägermaterial gebunden.<sup>[39]</sup>
- Die **direkte Immobilisierung des Metallocenkomplexes** auf der Trägeroberfläche: Die Bindung erfolgt kovalent, entweder direkt über das Zentralatom oder den Liganden. Das System wird mit Aluminiumalkylen, MAO oder Boraten aktiviert.<sup>[58]</sup>
- Die **direkte Immobilisierung des Cokatalysators** auf dem Trägermaterial: Der kovalent an den Träger gebundene Cokatalysator bildet nach der Aktivierung elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Metallocenkation aus.<sup>[39]</sup>

Im Arbeitskreis Weiss wurden die Schichtsilicate Kaolin und säureaktivierter Montmorillonit (K10) als Trägermaterialien zur heterogenen Olefinpolymerisation eingesetzt, als Cokatalysator kamen dabei  $\text{AlMe}_3$  (TMA) und  $\text{Al}^i\text{Bu}_3$  (TIBA) zum Einsatz, die relativ einfach zu handhaben sind. Die Anbindung des TIBA's auf dem Schichtsilicat wir in Abbildung 11 dargestellt.

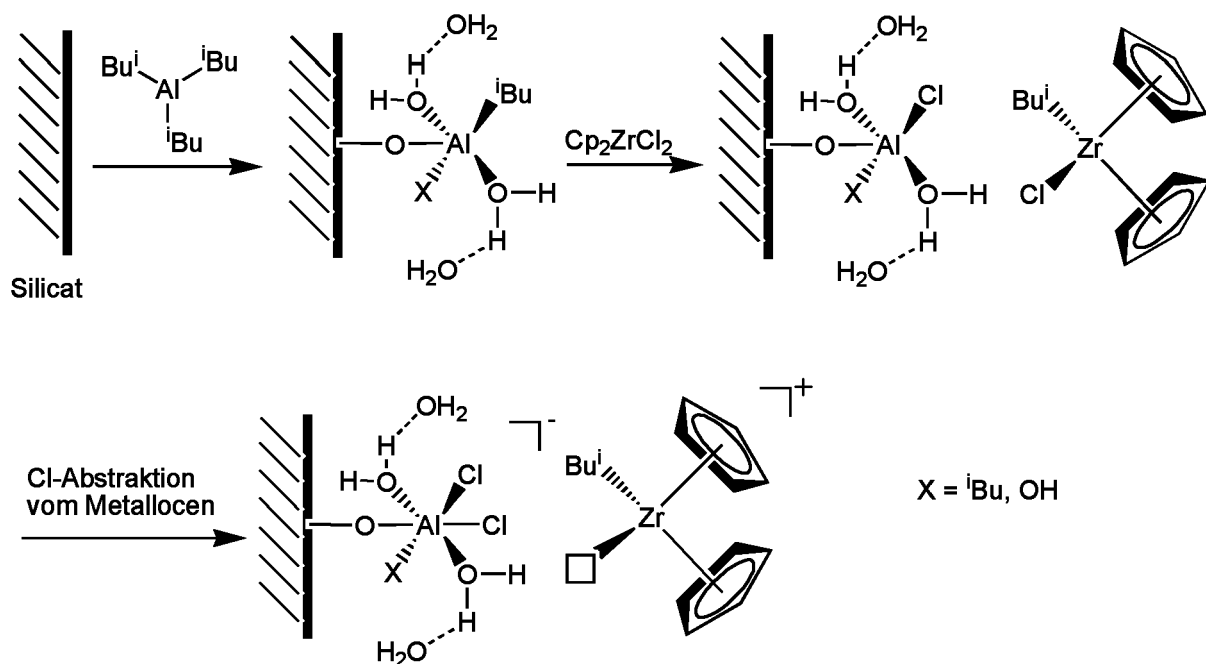
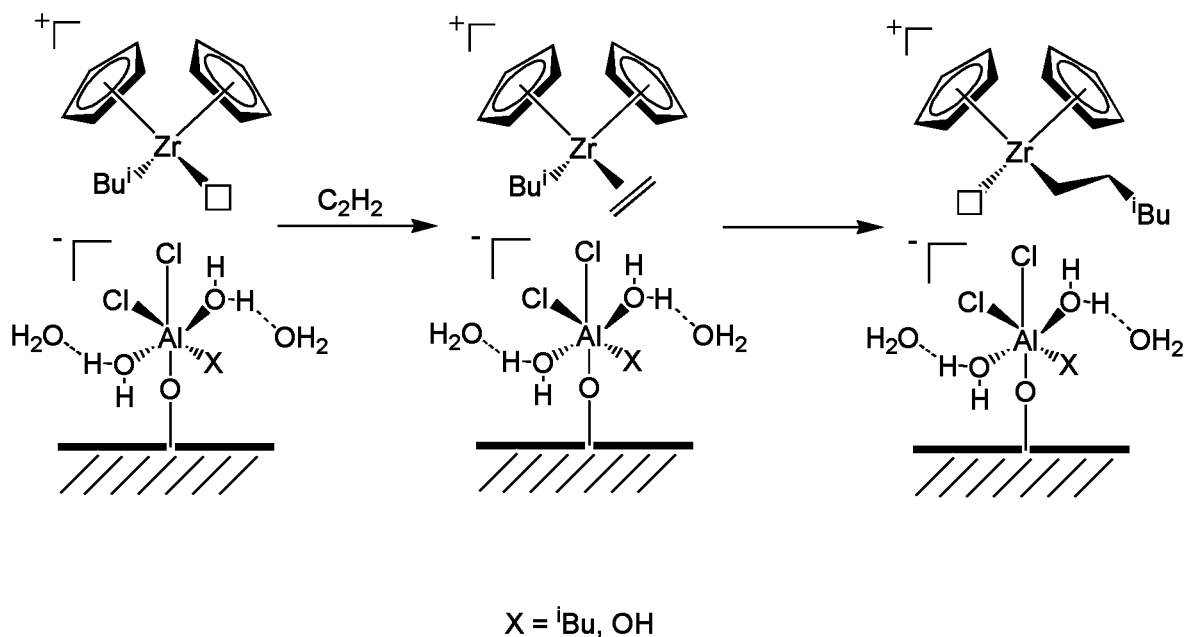


Abbildung 11: Vorschlag zur Bildung des aktiven Katalysatorsystems.<sup>[59]</sup>

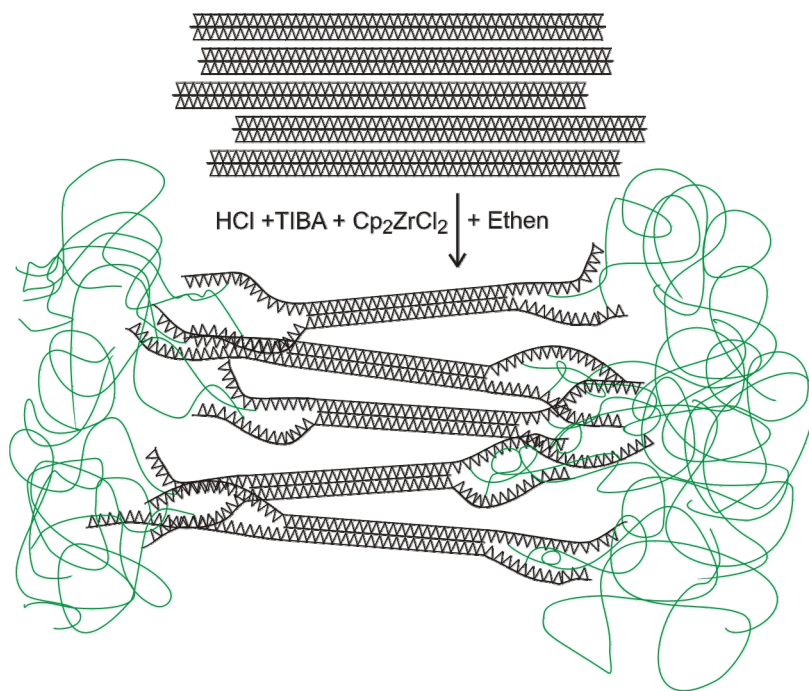
Durch Reaktion des TIBA's mit dem Tonmineral Montmorillonit in einer Toluolsuspension wird der Cokatalysator auf dem Träger fixiert.<sup>[59-61]</sup> Anschließend erfolgt die Zugabe des Metallocens zu dem Träger/Cokatalysator-System, wahrscheinlich erfolgt die Immobilisierung durch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Metallocenkation und dem heterogenisierten Anion.

Die Fixierung des Katalysatorsystems auf dem Schichtsilicat bedingt eine verbesserte Anbindung des Additivs an das Polymer, da dadurch auch die Polymerketten elektrostatisch an den Träger geknüpft sind (Abbildung 12). Eine gute Anbindung der einzelnen Komponenten im Nanokomposit verhindert die Rissbildung an den Kontaktstellen zwischen Polymer und Schichtsilicat bei Beanspruchung des Kompositmaterials, was eine Verbesserung der Polymereigenschaften wie z.B. dem Elastizitätsmodul mit sich bringt.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 12:** Polymerisationsmechanismus für Ethen mit dem heterogenen System TIBA und Zirconocendichlorid.<sup>[59,61]</sup>

Die verbesserte Anbindung des Füllstoffs an das Polymer durch die elektrostatisch an das Silicat gebundenen Polymerketten ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.



**Abbildung 13:** Schema des Polymerwachstums von der Trägeroberfläche.

Ein weiterer Vorteil von natürlichen Tonmineralen wie Montmorillonit als Trägermaterial in der heterogenen Olefinpolymerisation ist ihre Nanokristallinität und die Fähigkeit der Schichtsilicate in einzelne Schichten zu delaminieren um so als Füllstoff für Polymer-Nanokomposite zu fungieren.

Das heterogene Katalysatorsystem ermöglicht außerdem eine in situ Kompositdarstellung mit unterschiedlichen Schichtsilicaten, wodurch ein zusätzlicher aufwändiger Compoundierschritt mittels teurerer Extruder hinfällig wird, somit ist dieses System äußerst interessant für die kunststoffverarbeitende Industrie.

Es ist demnach erstrebenswert ein heterogenes Katalysatorsystem herzustellen, in dem nicht nur eine verbesserte Anbindung des Additivs an das Polymer gewährleistet ist, sondern zusätzlich auch eine in situ Delaminierung des Schichtsilicats im Polymer zu erzielen.



## 2.3 Heterogene Ethenpolymerisation mit Montmorillonit K10

Im Arbeitskreis Weiss wird das natürliche Tonmineral Montmorillonit K10 bereits seit 10 Jahren erfolgreich als Trägermaterial für Metallocenkatalysatoren eingesetzt. Als sehr guter Cokatalysator hat sich Triisobutylaluminium TIBA erwiesen, das zudem auch noch leichter zu handhaben ist als die gängigen Cokatalysatoren Trimethylaluminium TMA und Methylalumoxan MAO.

Um die genaue Wirkungsweise und eine optimale Zusammensetzung des heterogenen Katalysatorsystems zu testen wurden verschiedene Versuche mit dem gut erforschten Trägermaterial K10 durchgeführt. Dabei spielten zum einen die Reduzierung der Trägermenge zum anderen aber auch die Reihenfolge der Zugabe von Co- und Präkatalysator eine wichtige Rolle.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Menge an Trägermaterial, die ursprünglich 5,0 g Montmorillonit betrug, belegt mit 6 mmol TIBA und 0,012 mmol  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , auf nur 1,0 g Silicat (3,0 mmol TIBA; 0,003 mmol  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) reduzieren lässt, und dadurch auch das aktivste heterogene Katalysatorsystem **K10-3** erhalten wird (Tabelle 1). Das eingesetzte Tonmineral wurde für diese Versuchsreihe im Wirbelbettöfen bei 200 °C im Argonstrom für 2 h getrocknet, um den größten Teil des Zwischenschichtwasser zu entfernen, welches zu einer Zerstörung des Metallocens führt und somit als Katalysatorgift fungiert.

*Wirth* hat in ihrer Arbeit gezeigt, dass bei einer Vorbehandlung des Materials ab Temperaturen von größer 500 °C ein drastischer Abfall der Aktivität des Katalysatorsystems in der heterogenen Olefinpolymerisation zu verzeichnen ist.<sup>[59]</sup> Ein direkter Zusammenhang zwischen der Calcinierungstemperatur und der Aktivität in der Olefinpolymerisation konnte noch nicht gefunden werden, da insbesondere auch die strukturellen Veränderungen der Silicate bei hohen Temperaturen noch nicht aufgeklärt sind.

Des Weiteren hat *Wirth* gezeigt, dass die effektivste Form das Trägermaterial von Zwischenschichtwasser zu befreien ein Überschuss an Triisobutylaluminium ist

(**K10-4**, Tabelle 1), das mit dem Großteil der Wassermoleküle reagiert.<sup>[59]</sup> Dieses Verfahren der Darstellung des heterogenen Katalysatorsystems wurde im Folgenden auch für alle Hectoritproben verwendet.

**Tabelle 1:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von Montmorillonit K10 mit unterschiedlichen Trägeranteilen, Calcinierungstemperaturen und Zeitpunkt der TIBA-Zugabe.

*Katalysator:*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA)

*Polymerisation:* 10 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur: 50 °C,  
Polymerisationsdauer: 1h, 200 ml Heptan.

Bez.	Trägermenge [g]	T [°C]	Zugabe TIBA	Al [mmol]	Zr [mmol]	Aktivität [kgPE/molZr·h]
<b>K10-1</b>	5,0	200	vorher	6	0,012	6333 <sup>[61]</sup>
<b>K10-2</b>	2,5	200	vorher	6	0,006	8733
<b>K10-3</b>	1,0	200	vorher	3	0,003	14333
<b>K10-4</b>	1,0	—	vorher	6	0,003	17667
<b>K10-2</b>	2,5	200	vorher	6	0,006	8783
<b>K10-5</b>	2,5	200	später	6	0,006	5500
<b>K10-6</b>	2,5	200	—	—	0,006	—
<b>Homo</b>	—	—	—	6	0,006	—

Eine Calcinierung des Trägermaterials ist allerdings nötig, um zu überprüfen, ob der Einsatz eines Cokatalysators für entsprechende heterogene Katalysatorsysteme nötig ist. Dafür wird der Montmorillonit K10 direkt mit dem Zirconocen behandelt, ohne Zusatz von TIBA, und da das Zwischenschichtwasser den Katalysator zerstören würde ist eine Trocknung im Wirbelbettöfen unumgänglich. Es hat sich herausgestellt, dass bei Zugabe des TIBA's erst kurz vor Beginn der Polymerisation im Autoklaven, auch ein aktives Katalysatorsystem entsteht. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass bereits der Präkatalysator  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  auf der Oberfläche des Schichtsilicats adsorbiert ist, da auch nach mehrmaligen Waschen des Silicats mit Toluol noch ansprechende Ausbeuten erzielt werden können (**K10-5**, Tabelle 1).

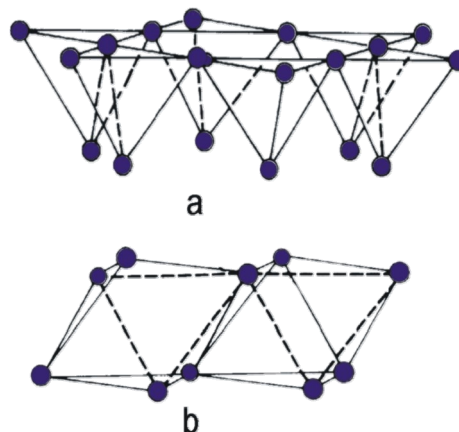
Im Gegensatz dazu wird ohne jegliche Zugabe eines Cokatalysators keinerlei Aktivität in der Ethenpolymerisation erzielt.

*Liu* et al. sprechen bei ihren Systemen also fälschlicherweise von heterogene Metallocenpolymerisationen ohne Cokatalysator, da hier ebenfalls Aluminiumalkyle zur Trocknung der Edukte im Autoklaven zugegeben werden.<sup>[62]</sup>

### 3 Synthetischer Na-Hectorit als Träger in der heterogenen Ethenpolymerisation

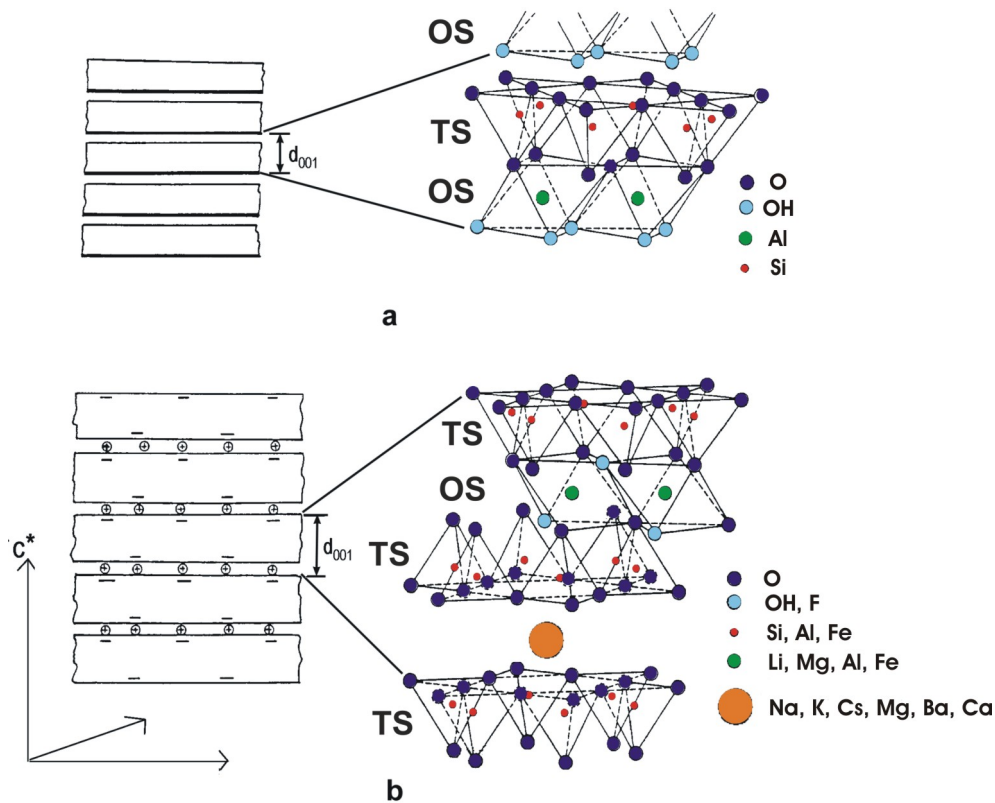
#### 3.1 Klassifizierung der Schichtsilicate<sup>[20]</sup>

Schicht- oder Phyllosilicate besitzen einen schichtweisen Aufbau aus charakteristischen Baueinheiten, einer  $\text{MO}_4$ -Tetraederschicht ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Al}, \text{u.a.}$ ) und einer  $\text{M}'\text{O}_6$ -Oktaederschicht ( $\text{M}' = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{u.a.}$ ). Die  $\text{MO}_4$ -Tetraeder sind jeweils über drei Sauerstoffecken der Tetraederbasis zu unendlichen Schichten verknüpft. An die darauf senkrecht stehenden Tetraederspitzen ist die kantenverknüpfte Oktaederschicht kondensiert (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Eckenverknüpfung einer isolierten Tetraederschicht (a); Kantenverknüpfung einer isolierten Oktaederschicht (b).

Die Schichtsilicate lassen sich in zwei Typen, die Zweischicht- (1:1) und Dreischichtminerale (2:1) einteilen. 1:1-Schichtsilicate besitzen eine Tetraederschicht und eine Oktaederschicht, während 2:1-Schichtsilicate aus einer Tetraederschicht mehr bestehen. Die Sauerstoffatome der Tetraederspitzen gehören gleichzeitig zu der Oktaederschicht; alle Sauerstoffatome, die nicht der Tetraederschicht angehören liegen als Hydroxidionen in der Struktur vor, oder sind bei den synthetischen Schichtsilicaten durch ein Fluoratom ersetzt (Abbildung 15).

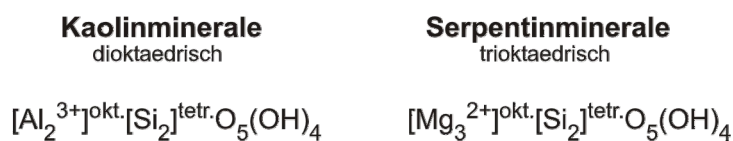


**Abbildung 15:** Schichtstruktur der 1:1-Zweischichtminerale (a) und der 2:1-Dreischichtminerale (b).<sup>[63]</sup>

Der Zusammenhalt der ungeladenen Schichten bei den 1:1-Zweischichtmineralen beruht ausschließlich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte.

Die wichtigsten Vertreter der 1:1-Zweischichtminerale sind Kaolin- und Serpentinminerale die sich nur durch die Belegung der Oktaederschicht unterscheiden (Abbildung 16).

### 1:1 Schichtsilicat



**Abbildung 16:** Klassifizierung der 1:1-Zweischichtsilicate.

Die 2:1-Dreischichtsilicate besitzen eine zusätzliche Tetraederschicht, die spiegelbildlich zu der ersten angeordnet ist; die ungeladenen di- und trioktaedrischen Vertreter stellen Pyrophyllit und Talk dar (Abbildung 17).

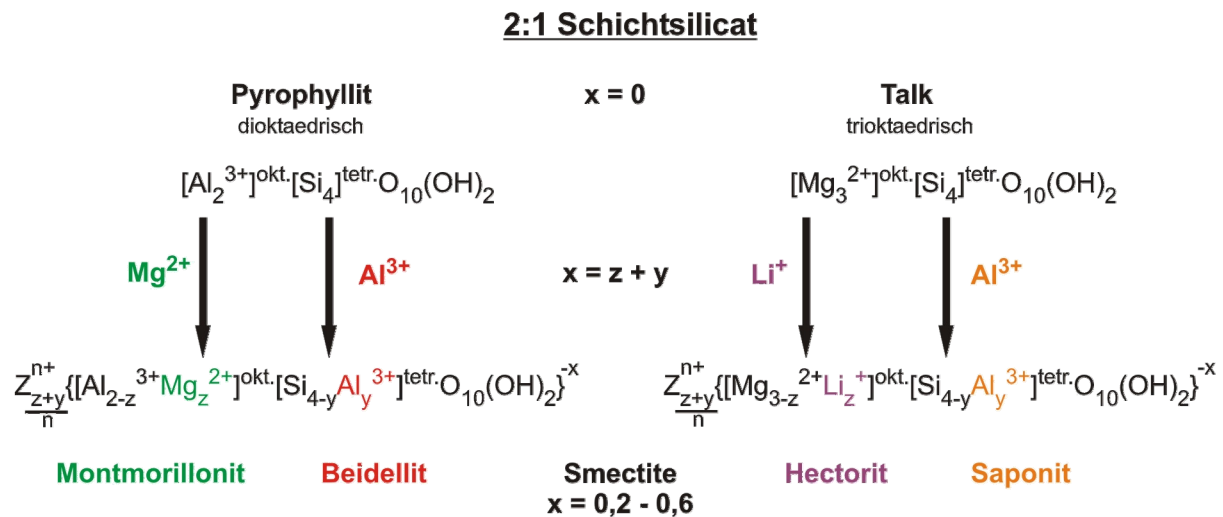


Abbildung 17: Klassifizierung der 2:1-Schichtsilicate.

Die Unterscheidung zwischen di- und trioktaedrischen 2:1-Schichtsilicaten wird anhand der Kationen der Oktaederschicht getroffen. Bei den dioktaedrischen Tonmineralen sind nur  $\frac{2}{3}$  der Oktaederlücken durch Metallkationen besetzt, während bei den trioktaedrischen alle Oktaederlücken mit einem Metallkation besetzt sind (Abbildung 18).

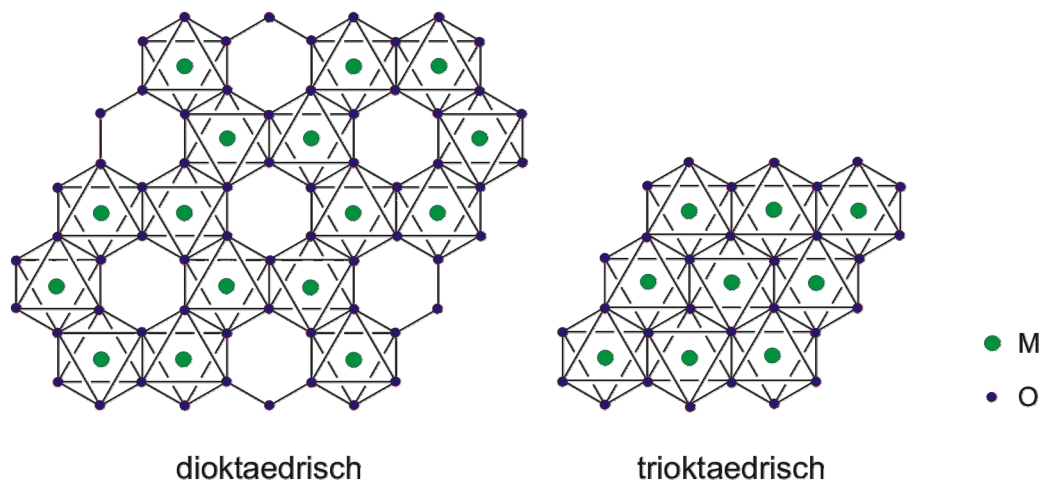


Abbildung 18: Besetzung der Oktaederschicht.

Durch Abweichung von der Stöchiometrie des Pyrophyllits bzw. des Talks indem ein Kation der Oktaeder- bzw. Tetraederschicht durch ein niederwertigeres substituiert wird, erhält man einen negativen Ladungsüberschuss, der durch zusätzliche Kationen in der Zwischenschicht ausgeglichen wird.

Diese 2:1-Schichtsilicate mit negativer Schichtladung  $x = 0,2 - 0,6$  werden als Smectite bezeichnet und sind auf Grund der relativ schwachen Bindungskräfte im Zwischenschichtraum prädestiniert für intrakristalline Reaktionen. Die Zwischenschichtkationen können sowohl durch anorganische als auch durch organische Kationen ausgetauscht werden, um so den Zwischenschichtraum für die verschiedensten Reaktionen zu aktivieren. Außerdem ist die Einlagerung von Solvatmolekülen (Solvatation) und damit eine Aufweitung des Zwischenschichtraums bis hin zur vollständigen Delaminierung möglich.

Das Austauschvermögen eines Schichtsilicats (Kationenaustauschkapazität KAK) wird zum einen durch die Schichtladung, bzw. die Menge der Zwischenschichtkationen bestimmt und zum anderen von den äußeren Bedingungen beeinflusst, wie zum Beispiel den pH-Wert. Außerdem spielt die Art des Kations eine Rolle. Im Allgemeinen werden einwertige Kationen in der Reihe  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  und zweiwertige Kationen in der Reihenfolge  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  bevorzugt. Diese Selektivität wird von mehreren Faktoren hervorgerufen, wie durch die Hydratation der Kationen und der elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Schichtanion. Größere Ionen mit kleiner Hydratationsenthalpie werden begünstigt. Außerdem spielt die Entropieänderung eine entscheidende Rolle beim Austausch der Zwischenschichtkationen.

In der vorliegenden Arbeit wird das natürliche dioktaedrische Tonmineral Montmorillonit und synthetischer trioktaedrischer Na-Hectorit als Trägermaterial in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation eingesetzt.

## 3.2 Synthetische Schichtsilicate

### 3.2.1 Vorteile der synthetischen Schichtsilicate

Natürlichvorkommende Schichtsilicate haben in den vergangenen Jahren große Bedeutung als Füllstoffe für die Polymer-Nanokomposit-Herstellung gewonnen, auf Grund ihres großen Aspektverhältnisses und der daraus resultierenden großen spezifischen Oberfläche, werden signifikante Eigenschaftsverbesserungen der Polymere erhalten, wie erhöhte Festigkeit und Steifigkeit, verbesserte Barriereigenschaften und vorteilhafteres Brandverhalten.<sup>[64]</sup>

Diese Schichtsilicate, wie beispielsweise Montmorillonit, stehen zwar in großen Mengen zur Verfügung, besitzen jedoch einige Nachteile, die ihre Füllstoffqualitäten gegenüber synthetisch hergestellten Schichtsilicaten, herabsetzen.



**Abbildung 19:** TEM-Aufnahme eines natürlichen Schichtsilicats.

Die laterale Ausdehnung der Taktoide von natürlichen Schichtsilicaten beträgt maximal 200 nm, um Aspektverhältnisse größer 100 zu verwirklichen muss eine nahezu vollständige Delaminierung des Silicats erreicht werden, allerdings verlieren die Silicatplättchen dadurch ihre Steifigkeit. Die einzelnen Silicatschichten sind nicht mehr als starre Plättchen zu verstehen sind, sondern es tritt eine Wellung (Abbildung 19) derer auf.<sup>[65]</sup>

Auf Grund dieser Tatsachen büßen die Silicatpartikel wieder einen großen Teil ihrer Füllstoffqualitäten ein, da zum einen die Festigkeit der Partikel verringert wird und zum anderen auch das Aspektverhältnis durch die Wellung herabgesetzt wird.

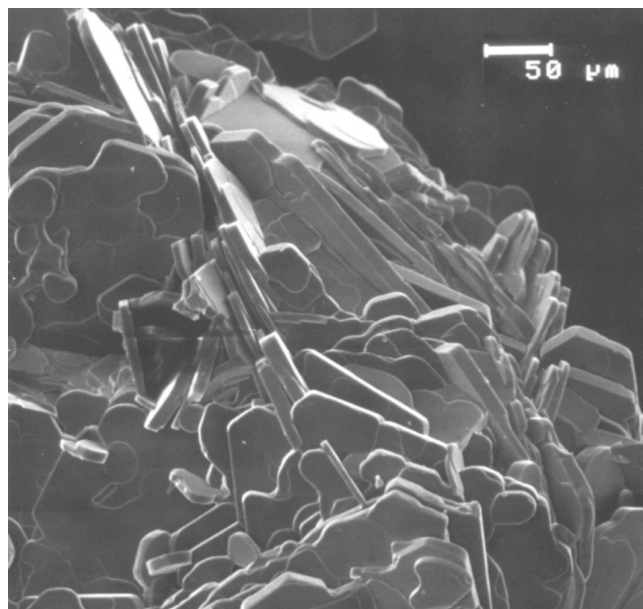


Außerdem sind die Kanten der einzelnen Taktoiden stark ausgefranst (Abbildung 19) was sich wiederum negativ auf eine mögliche Texturierung über Kanten-Kanten-Wechselwirkungen auswirkt.

Ein weiterer Nachteil der natürlichen Schichtsilicate ist die Inhomogenität der Schichtladung von Schicht zu Schicht in den Tonmineralien<sup>[66]</sup> wodurch keine gleichmäßige Verteilung der Zwischenschichtkationen in den Materialien erreicht werden kann. Dies führt dazu, dass sich unterschiedliche Grenzflächenstrukturen ausbilden, die keine homogene Anbindung an die Polymermatrix möglich machen.

Aus diesen Gründen ist es sehr interessant synthetische Schichtsilicate als Füllstoffe für Polymer-Nanokomposite einzusetzen. Durch Schmelzsynthese können Schichtsilicate hergestellt werden, die zur Lösung der oben genannten Problematiken beitragen und dadurch deutlich attraktivere Füllstoffmaterialien für Polymere darstellen.

Es entstehen klar definierte Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 100  $\mu\text{m}$  (Abbildung 20), es ist demnach möglich Aspektverhältnisse von  $> 100\,000$  zu erreichen. Der interessante Aspekt hierbei ist, dass mit synthetischen Schichtsilicaten durch die große laterale Ausdehnung sehr viel dickere und damit auch steifere Schichtpakete realisiert werden können, die jedoch immer noch ein großes Aspektverhältnis aufweisen. Durch die Schmelzsynthese steht ein Füllstoff zur Verfügung, der optimale Voraussetzungen mit sich bringt, um Kompositmaterialien mit sehr hoher Festigkeit und Steifigkeit herzustellen.



**Abbildung 20:** REM-Aufnahme (SE) eines synthetischen Hectorits.

Des Weiteren ist bei den synthetischen Schichtsilicaten die Schichtladung homogen,<sup>[67]</sup> was eine gleichmäßige Verteilung der eingelagerten Kationen im gesamten Silicat zur Folge hat. Die ausgebildeten Grenzflächenstrukturen der synthetischen Materialien sind dementsprechend ebenfalls homogen, wodurch eine sehr gute und auch gleichmäßige Anbindung an die Polymermatrix ermöglicht wird.

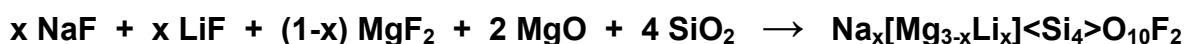
Synthetischen Schichtsilicate sind dem zur Folge ideale Füllstoffe, die bei der Herstellung von Polymer-Nanokompositen zum einen durch die große laterale Ausdehnung und zum anderen durch die Realisierbarkeit eine optimale Anbindung an das Polymer, Komposite mit signifikanten Eigenschaftsverbesserungen ermöglichen. Aus diesen Gründen ist auch der Einsatz von synthetischen Hectoriten als Trägermaterial in der heterogenen Olefinpolymerisation äußerst interessant, da voraussichtlich auf diese Weise in situ sehr stabile Schichtsilicat-Polymer-Nanokomposite gebildet werden können.

### **3.2.2 Synthese von Na-Hectorit<sup>[68,69]</sup>**

Die Synthese der Na-Hectorite erfolgt in Molybdäntiegeln unter Verwendung von möglichst reinen und wasserfreien Reagenzien, die zum einen gewährleisten, dass die Zusammensetzung des Bulks der Einwaage entspricht und zum anderen damit ein homogenes Syntheseprodukt mit einem geringen Fremdphasenanteil (Protoamphibol) erhalten wird.

Um die Adsorption von Wasser und Gasen zu minimieren, wurden granuliert Edukte in der Glovebox unter Argonatmosphäre in die Molybdäntiegel in der Reihenfolge aufsteigender Schmelzpunkte exakt eingewogen. Im Hochfrequenzofen (HF), der Temperaturen bis zu 3000 °C erzielt, wird der Tiegel über Nacht bei Raumtemperatur evakuiert, um eventuell vorhandene Restfeuchtigkeit aus den Edukten zu entfernen; Wasserreste würden den Tiegel beim Aufschmelzen zum Platzen bringen. Anschließend wird der Tiegelrand mit dem Deckel dicht verschweißt. Nach der zwanzig minütigen Vorsynthese im Hochfrequenzofen bei 1900 °C, um den Tiegel auf Dichtigkeit hin zu überprüfen, erfolgt die Synthese im Graphitofen mit rollender Röhre unter horizontaler Rotation. Das horizontale Drehen des Tiegels, bei 1750 °C für eine Stunde, ermöglicht eine sehr feine Dispersion der Phasen ineinander wodurch gewährleistet wird, ein Produkt zu erhalten, das nahezu frei von Fremdphasen ist. Im Anschluss daran wird der Ofen ausgeschaltet und der Tiegel unter weiterem Drehen langsam abgekühlt.

Als Edukte dienen Magnesiumoxid (MgO), Lithiumfluorid (LiF), Natriumfluorid (NaF) und Quarz (SiO<sub>2</sub>), die je nach Schichtladung in einem anderen Verhältnis eingewogen (Tabelle 2) werden und damit die exakte Zusammensetzung des Bulks gewährleisten.



Das Gesamtgewicht der Einwaage beträgt jeweils 38 g, was 0,1 mol des Na-Hectorits entspricht.

**Tabelle 2:** Einwaage für Na-Hectorit mit Schichtladungen von  $x = 0,5 / 0,4 / 0,3$ .

$\text{Na}_x[\text{Mg}_{2-x}\text{Li}_x]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$	NaF [g]	LiF [g]	MgF <sub>2</sub> [g]	MgO [g]	SiO <sub>2</sub> [g]
<b>x = 0,3</b>	2,099	1,300	3,115	8,061	24,034
<b>x = 0,4</b>	1,680	1,041	3,738	8,061	24,034
<b>x = 0,5</b>	1,260	0,780	4,361	8,061	24,034

### 3.3 Säurebehandlung von Na-Hectorit

Der natürliche, säureaktivierte Montmorillonit K10 hat sich schon seit mehr als 10 Jahren als Trägermaterial für die heterogene metallocenkatalysierte ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrClH}$ ,  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$  und sterisch anspruchsvolle substituierte Titanocene) Olefinpolymerisation etabliert. Zur Aktivierung des Systems wurden TMA und TIBA, welches mindestens gleiche Aktivität zeigt, als Cokatalysatoren eingesetzt.<sup>[60,61,70]</sup>

Um die Eignung synthetischer Schichtsilicate als Trägermaterialien für die heterogene Olefinpolymerisation zu testen, wurde synthetischer Na-Hectorit mit Salzsäure behandelt, damit sich Silanolgruppen in den Randbereichen des Silicats bilden. Man erhoffte sich dadurch zum einen neue Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen der Struktur des Trägers und der Aktivität in der metallocenkatalysierten Polymerisation und zum anderen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposite durch den Einsatz der synthetischen Hectorite.

Damit ein Vergleich der Ergebnisse unterschiedlich behandelter und präparierter Hectorite möglich ist, wurde nur das System, TIBA als Cokatalysator und  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  als Präkatalysator, für die heterogene Ethenpolymerisation verwendet. Zum einen ist dieses Katalysatorsystem bereits gut untersucht und liefert gute Aktivitäten, außerdem ist Zirconocendichlorid ein relativ stabiler und unempfindlicher Präkatalysator, so dass ein Vergleich der Polymerisationsaktivitäten der unterschiedlich vorbehandelten Trägermaterialien leicht möglich ist.

Zum anderen ist das System TIBA/ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  homogen, also ohne aktives Trägermaterial, in der Olefinpolymerisation unter den gewählten Bedingungen absolut inaktiv. Weder TIBA, noch Triisobutylalumoxan (TIBAO), noch analoge  $\beta$ -alkylverzweigte Aluminiumalkyl-Verbindungen sind bei Temperaturen  $> -20^\circ\text{C}$  in der Lage  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  zu alkylieren, sondern das Metallocen wird sofort zersetzt und es entstehen Metallocenhydride.<sup>[71]</sup>

Heterogenisiert mit Montmorillonit K10 werden mit dem System TIBA/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> hohe Aktivitäten erzielt, was dafür spricht, dass der Cokatalysator durch Reaktion mit dem Schichtsilicat immobilisiert wird und dadurch in der Lage ist, aus dem Metallocen, durch Alkylierung und Abstraktion eines Liganden, ein für die Ethenpolymerisation aktives Metallocenkation zu bilden.

Durch Verwendung dieses Katalysatorsystems kann demzufolge leicht festgestellt werden, ob ein Trägermaterial aktiv in der heterogenen Ethenpolymerisation ist, was bedeutet, dass sich durch eine geeignete Säurebehandlung aktive Zentren gebildet haben.

### 3.3.1 Na-Hectorit $x = 0,5$

Um Aufschluss darüber zu bekommen, in welchem Rahmen die Aktivierung des Schichtsilicats mit Säure für die Darstellung des polymerisationsaktiven immobilisierten Cokatalysators notwendig ist, wurden in der vorliegenden Arbeit synthetische, strukturell gut charakterisierte Schichtsilicate und ihre säurebehandelten Produkte als Trägermaterialien eingesetzt, die kein strukturelles Aluminium aufweisen. Dadurch ist es enorm erleichtert, im Gegensatz zu aluminiumhaltigen Montmorillonit, die Anbindung des TIBA's an das Silicat mittels  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR zu analysieren (Kapitel: 3.5.4.2).

Zum einen wurde der unbehandelte synthetische Na-Hectorit mit einer Schichtladung von  $x = 0,5$  verwendet und die Aktivität in der heterogenen Ethenpolymerisation getestet und zum anderen dasselbe Material nur unterschiedlich säurebehandelt.

Als für die Ethenpolymerisation inaktiv haben sich auch heterogene Systeme von TIBA/ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit unbehandeltem synthetischem Na-Hectoriten erwiesen. Infolgedessen ist klar, dass die Zentren, die eine Immobilisierung und Aktivierung des Cokatalysators ermöglichen, erst durch den Angriff der Säure auf das Schichtsilicat entstehen. Vollständig auszuschließen ist dadurch auch, dass die Teilhydrolyse des TIBA's<sup>[71]</sup>, mittels Restzwischen-schichtwasser, eine ausschlaggebende Rolle zur Bildung eines aktiven Katalysatorsystems spielt. Ansonsten müssten alle getesteten Trägermaterialien wenigstens eine geringe Polymerisationsaktivität aufweisen, da in allen Materialien auch nach Trocknung noch Reste von Wasser zu verzeichnen sind.

In der ersten Versuchsreihe erfolgte die Säurebehandlung für 1,5 g Na-Hectorit einer Schichtladung von  $x = 0,5$  in 50 ml 1 M HCl bei einer Temperatur von 80 °C (Tabelle 3, **Hect-1**). Dabei hat sich herausgestellt, dass schon bei sehr kurzen Reaktionszeiten von 30 min eine vollständige Zersetzung des Schichtsilicats zu amorpher Kieselsäure stattfindet und das Material in der Folge nur eine sehr geringe Immobilisierung und Aktivierung des Cokatalysators ermöglicht.

Aus diesem Grund wurden die weiteren Aktivierungen der Schichtsilicate bei Raumtemperatur durchgeführt (Tabelle 3, **Hect-2 – Hect-7**).

**Tabelle 3:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von unterschiedlich säureaktiviertem Na-Hectorit  $x = 0,5$  in der Ethenpolymerisation.

*Säure:* 1 M Salzsäure,  $\text{Cl}^-$ -frei gewaschen

*Katalysator:*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0,003 mmol)

*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA) (6 mmol); *molares Verhältnis Al/Zr:* 2000

*Polymerisation:* 1 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur: 50 °C,  
Polymerisationsdauer: 1 h, 200 ml Heptan.

Bez.	Zeit [h]	T [°C]	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]
<b>Homo</b>	homogen		—	—
<b>Hect-0</b>	unbehandelt		—	—
<b>Hect-1</b>	0,5	80	4	1333
<b>Hect-2</b>	1	RT	8	2667
<b>Hect-3</b>	2		11	3667
<b>Hect-4</b>	3		102	34000
<b>Hect-5</b>	4		42	14000
<b>Hect-6</b>	5		25	8333
<b>Hect-7</b>	6		14	4667

Aus dieser Messreihe lässt sich entnehmen, dass sowohl zu schwache als auch zu starke Säurebehandlung die Polymerisationsaktivität negativ beeinflusst.

Maximale Aktivitäten in der Ethenpolymerisation lassen sich mit dem Trägermaterial **Hect-4** erzielen. Für dieses System wurden 1,5 g synthetischer Na-Hectorit ( $x = 0,5$ ) mit 50 ml 1 M HCl versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt.



Anschließend wurde das Schichtsilicat  $\text{Cl}^-$ -frei (Test mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung) gewaschen und als Trägermaterial in der heterogenen Ethenpolymerisation getestet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei einer zu heftigen Aktivierung mit Säure (abhängig von Säurestärke, Temperatur und Dauer) das Schichtsilicat vollständig zu amorpher Kieselsäure zersetzt wird. Diese ist nur noch im geringen Maß zur Bildung eines immobilisierten Cokatalysators befähigt, der in der Lage ist, das Metallocen durch Alkylierung in die aktive Spezies, das Metallocenkation, zu überführen.

Bei zu schwacher Säureeinwirkung hingegen, ist die Bildung von Silanolgruppen in den Randbereichen des säureaktivierten Silicats noch nicht weit genug fortgeschritten, und somit kann kein oder nur wenig polymerisationsaktiver Cokatalysator auf der Trägeroberfläche gebildet werden.

### 3.3.2 Na-Hectorit mit geringerer Schichtladung

Die Schichtladung des verwendeten Tonminerals wirkt sich stark auf die Säureaktivierung des Schichtsilicats aus. Synthetische Silicate eignen sich auf Grund der homogenen Ladungsverteilung sehr gut dazu, den Einfluss der Schichtladung auf den Säureangriff hin zu untersuchen. Deshalb wurden ebenfalls Na-Hectorite mit einer Schichtladung von  $x = 0,3$  und  $x = 0,4$  unterschiedlich lange mit 1 M HCl bei Raumtemperatur behandelt, um die für die Herstellung des heterogenen Katalysatorsystems am besten geeigneten Bedingungen festzustellen.

**Tabelle 4:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von unterschiedlich säureaktivierten Na-Hectorit in der Ethenpolymerisation.

*Träger:* Na-Hectorit  $x = 0,4$  (**Hect-8 – Hect-11**) und Na-Hect  $x = 0,3$  (**Hect-12 – Hect-15**)  
*Säure:* 1 M Salzsäure,  $\text{Cl}^-$ -frei gewaschen  
*Katalysator:*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0,003 mmol)  
*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA) (6 mmol); *molares Verhältnis* Al/Zr: 2000  
*Polymerisation:* 10 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur: 50 °C, Polymerisationsdauer: 1 h, 200 ml Heptan.

Bez.	Zeit [min]	T [°C]	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]
<b>Hect-8</b>	1	RT	34	11333
<b>Hect-9</b>	1,5		67	22333
<b>Hect-10</b>	2		29	9667
<b>Hect-11</b>	3		12	4000
<b>Hect-12</b>	1	RT	31	10333
<b>Hect-13</b>	1,5		13	4333
<b>Hect-14</b>	2		5	1667
<b>Hect-15</b>	3		2	667

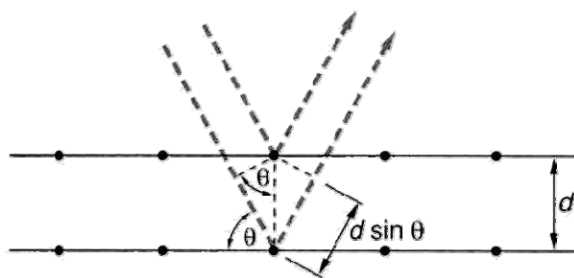
Es hat sich herausgestellt, dass mit Abnahme der Schichtladung auch die Zeit der Säurebehandlung abnimmt, die für eine optimale Aktivierung des Schichtsilicats nötig ist.<sup>[72]</sup> Auf Grund der geringeren Ladung ist der Zusammenhalt der einzelnen Schichten in den Paketen nicht so stark wie in den Silicaten mit höherer Schichtladung, was zur Folge hat, dass die Protonen leichter in den Zwischenschichtraum eindringen und diesen aufweiten können, wodurch der Angriff der Säure schneller erfolgt, als bei dem Na-Hectorit mit einer Schichtladung von  $x = 0,5$ .

### 3.4 Charakterisierung von Na-Hectorit

#### 3.4.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Röntgenbeugung an Pulvern ist eine schnelle Methode um die Zellparameter einer Probe genau zu bestimmen. Die pulverförmigen oder polykristallinen Substanzen werden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren in Transmission analysiert.

Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird an der Probe gebeugt. Bei der Vielzahl an vorhandenen Kristalliten in pulverförmigen Substanzen sind immer einige bezüglich des Primärstrahls so orientiert, dass die Bragg'sche Gleichung für



bestimmte Netzebenen [hkl] erfüllt ist, und es tritt Beugung an ihnen auf (Abbildung 21). Dabei werden Bragg-Reflexe bei bestimmten Winkeln  $2\theta$  erhalten. Eine Umrechnung auf die Netzebenenabstände  $d$  mittels der Bragg'schen Gleichung ist leicht möglich.

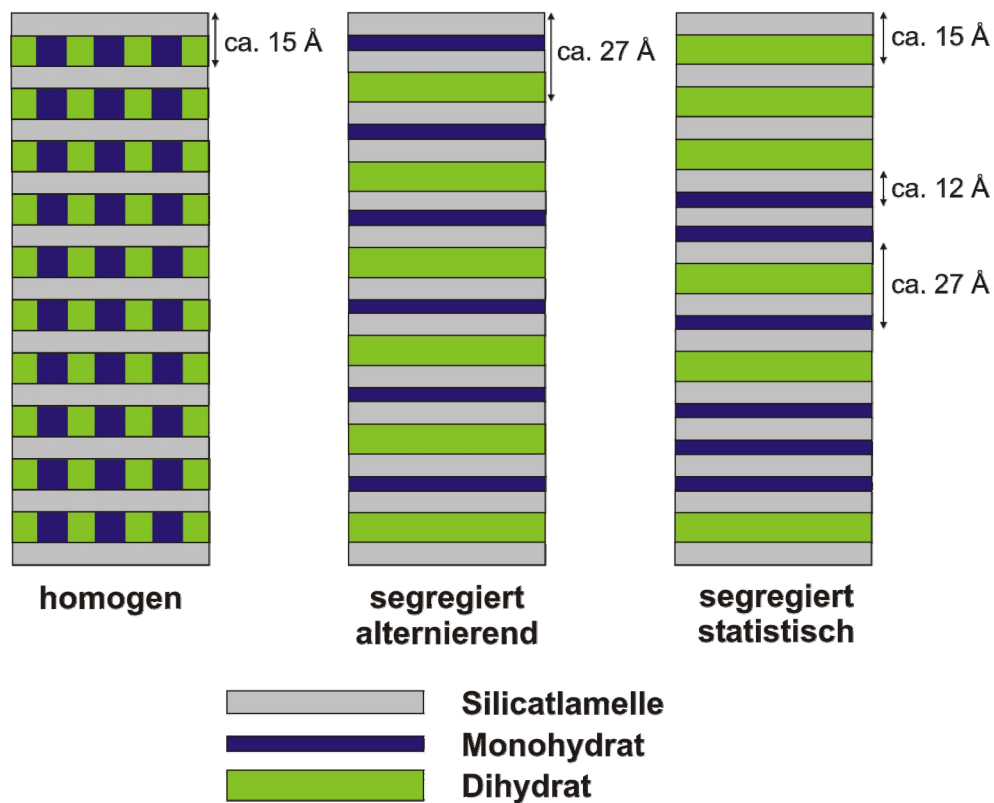
**Abbildung 21:** Schematisch: Beugung an Netzebenen.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} \quad (\text{Formel 1})$$

Pulverdiffraktogramme von Schichtsilicaten sind von 2D planaren Defekten durch Translations- und Rotations-Fehlordnung innerhalb der ab-Ebene (turbostratische Fehlordnung) geprägt. Im Beugungsbild führt die turbostratische Fehlordnung der einzelnen Silicatschichten zwar noch zu relativ scharfen, symmetrischen Basisreflexen, jedoch hat die zweidimensionale Beugung an den einzelnen Schichten breite und asymmetrische hk-Banden  $02/11$  und  $20/13$  ( $h00$ ,  $0k0$ ,  $hk0$ -Reflexe) zur Folge, die eine  $\lambda$ -Form aufweisen.

Aus der charakteristischen  $00l$ -Serie der scharfen und symmetrischen basalen Reflexe der Diffraktogramme kann der Schichtabstand des Silicats bestimmt werden.

Ist der Zwischenschichtraum jedoch von unterschiedlichen Kationenspezies besetzt (Beispiel: 50%tige Substitution), kommt es zu unterschiedlichen Möglichkeiten derer Anordnung im Zwischenschichtraum des Hectorits (Abbildung 22).<sup>[20,68]</sup>



**Abbildung 22:** Wechsellagerung verschiedener Hydratationsstufen – schematisch.

Bei unterschiedlichen Hydratationsenthalpien der Kationen in den Zwischenschichten besitzen Schichtsilicate verschiedene Hydratationsstufen und dadurch abweichende Zwischenschichtabstände. Bei einer Monohydratschicht sind in dem Zwischenschichtraum sechs Wassermoleküle pro Kation eingelagert, was in einem Schichtabstand von ca. 12 Å resultiert. Im Vergleich dazu sind bei den Dihydratschichten 12 Wassermoleküle vorhanden, wodurch der Schichtabstand auf über 15 Å ansteigt.

Ist der Zwischenschichtraum nun mit unterschiedlichen Kationenspezies belegt, können verschiedene Hydratationsstufen, beispielsweise Mono- und Dihydratschicht, nebeneinander auftreten.

Bei einer homogenen Verteilung der unterschiedlichen Kationen in den Zwischenschichten (Abbildung 22), stellt sich ein konstanter Abstand  $d_{\text{misch}}$  ein, der normalerweise von dem charakteristischen Zwischenschichtabstand des Kations mit dem größeren Schichtabstand bestimmt wird. Dies ist jedoch elektrostatisch ungünstig, weshalb häufig die Kationen in unterschiedliche Schichten segregieren.

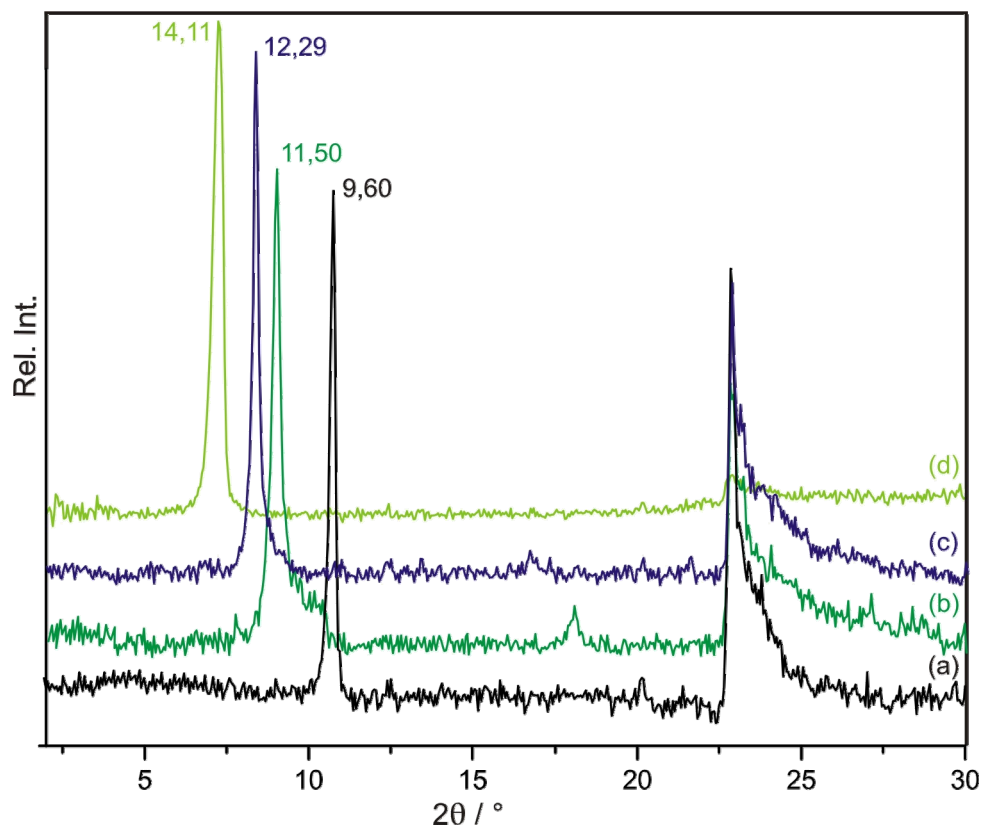
Falls die Kationen mit der größeren Hydratationsenthalpie, bei einer 50%tigen Substitution, genau jede zweite Schicht besetzen, also die Wechsellagerung streng alternierend (Abbildung 22) stattfindet, bildet sich eine Überstruktur aus (geordnete Wechsellagerung), mit einem Schichtabstand  $d_{\text{Ges}} \approx 27 \text{ \AA}$  aus der Summe der Einzelschichtabstände der beteiligten Hydratationsstufen (*Monohydratschicht*:  $d_{\text{Mono}} \approx 12 \text{ \AA}$ , *Dihydratschicht*:  $d_{\text{Di}} > 15 \text{ \AA}$ ).

Handelt es sich um Wechsellagerungsverbindungen mit unregelmäßiger und wenig geordneter Aufeinanderfolge (statistisch, Abbildung 22) der unterschiedlichen Schichten kann kein Überstrukturpeak detektiert werden. Das Maximum des neu entstandenen 001-Reflexes  $d_{\text{mittel}} \approx 13,5 \text{ \AA}$  (bei 50 % Monohydrat- und 50% Dihydratschichten) des Materials liegt zwischen denen der einzelnen Ausgangsschichtsilicate  $d_{\text{Mono}}$  und  $d_{\text{Di}}$ , er ergibt sich aus dem gewichteten Mittelwert der beiden unterschiedlichen Zwischenschichtabstände. Die genaue Lage des Maximums hängt von dem Einlagerungsverhältnis der unterschiedlichen Kationen ab. Durch die genaue Reflexlage können so Rückschlüsse auf die vorhandenen Anteile der eingelagerten Zwischenschichtkationen des Silicats gewonnen werden.<sup>[73]</sup>

Des Weiteren besteht die Möglichkeit von Domänenbildung, hier existieren innerhalb eines Taktoids größere Bereiche mit gleichem Schichtabstand der einen oder anderen Sorte. In den Pulverdiffraktogrammen spiegelt sich dies in mehr oder weniger scharfen Reflexen an den Positionen der beiden Einzelschichtabstände ( $d_{\text{Mono}} \approx 12 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{Di}} > 15 \text{ \AA}$ ) der beteiligten Hydratationsstufen wider. Die Breite der Peaks hängt von der Höhe der resultierenden Domänen ab und kann auf Grund dieser abgeschätzt werden.

Aus dem 001-Reflex (Abbildung 23) lässt sich der Schichtabstand des hydratisierten Na-Hectorits berechnen ( $d = 12,29 \text{ \AA}$ ), dieser entspricht einer Monohydratschicht bei Dreischicht-Tonmineralen.<sup>[20,45]</sup>

Der mittlere Schichtabstand der beiden säurebehandelten Materialien unterscheidet sich mit  $d = 11,50 \text{ \AA}$  (calciniert) und  $d = 14,11 \text{ \AA}$  (hydratisiert) deutlich von dem der unbehandelten Na-Hectorit-Proben, die mit  $d = 9,60 \text{ \AA}$  (calciniert) und  $d = 12,29 \text{ \AA}$  (hydratisiert) einen um jeweils ca.  $2,65 \text{ \AA}$  geringeren Schichtabstand aufweisen (Abbildung 23).



**Abbildung 23:** Pulverdiagramme von calciniertem Na-Hectorit (a), calciniertem säurebehandeltem Na-Hectorit (b) hydratisiertem Na-Hectorit (c) und säurebehandeltem Na-Hectorit (3h, 1M HCl, RT) (d).

Da bei Schichtsilicaten der resultierende Zwischenschichtabstand in großem Maße von der Art der Zwischenschichtkationen abhängt, ist davon auszugehen, dass durch die Einwirkung der Säure ein großer Teil des Zwischenschichtnatriums zuerst gegen die Protonen der Säure und diese anschließend gegen Magnesiumkationen aus der Oktaederschicht ausgetauscht wurde. Sowohl Protonen als auch

Magnesiumkationen besitzen im Vergleich zu den Natriumionen eine deutlich höhere Hydratationsenthalpie, weshalb sich bei diesen Zwischenschichtkationen eine Dihydratschicht ausbildet, eventuell in Wechsellagerung mit Monohydrat, was sich in dem größeren Schichtabstand von 14,11 Å widerspiegelt.

Auf Grund der Tatsache, dass jeweils nur ein einzelner 001-Reflex detektiert wird, ist von einer statistischen Wechsellagerung von Monohydrat- (Natriumkationen) und Dihydratschichten (Protonen und Magnesiumkationen) auszugehen, mit einem resultierenden 001-Reflex ( $d = 14,11 \text{ Å}$ ) der zwischen denen der beiden Hydratationsstufen liegt.

Das Zwischenschichtwasser aus den Protonen- und Magnesiumzwischenschichten bei dem säurebehandelten Material kann auch durch Calcinieren nicht mehr aus dem Zwischenschichtraum entfernt werden, da auch nach mehrstündigem Ausheizen (250 °C) des Silicats im Argonstrom ein Wechsellagerungspeak bei 11,50 Å detektiert wird, der aus einer Wechsellagerung von Monohydratschichten (Protonen und Magnesium) und kollabierten Schichten (Natrium) resultiert.

Neben der Lage des 001-Reflexes ist auch dessen Halbwertsbreite interessant, da hieraus Informationen über die Taktoidhöhe und die Wechsellagerung erhalten werden können. Liegt die Partikelgröße unterhalb ca. 300 nm zeigt sich eine Zunahme der Reflexbreite, die Vergrößerung der Halbwertsbreite durch Wechsellagerung hängt von der Lage des Endglieds ab. Auf Grund des Säureangriffs ist nicht mit einer Abnahme der Partikelgröße zu rechnen. Jedoch trägt die Wechsellagerung in den Schichtsilicaten zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite bei. Durch die gewählte Säurebehandlung von synthetischem Na-Hectorit erhöht sich die Halbwertsbreite signifikant ( $\text{HWB}_{\text{Na-Hect}} = 0,3 \text{ Å} \Rightarrow \text{HWB}_{\text{Hect Sre}} = 0,8 \text{ Å}$ ), was ebenfalls das Vorliegen einer Wechsellagerung von Di- und Monohydratschichten bzw. von Monohydratschichten und kollabierten Schichten belegt. Eine Erhöhung des Untergrunds durch die Bildung von amorpher Kieselsäure<sup>[74]</sup> ist nicht zu beobachten. Dies spricht für einen relativ sanften Angriff der Säure, bei den gewählten Bedingungen.



### 3.4.2 N<sub>2</sub>-Physisorption

Wichtige Größen zur Untersuchung der Katalyseeigenschaften von Schichtsilicaten, sind die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$ , das Porenvolumen  $V_{\text{P}}$  und die Porengrößenverteilung  $D_{\text{P}}$ . Durch Physisorption wurden die Oberflächeneigenschaften von Na-Hectorit genauer bestimmt.

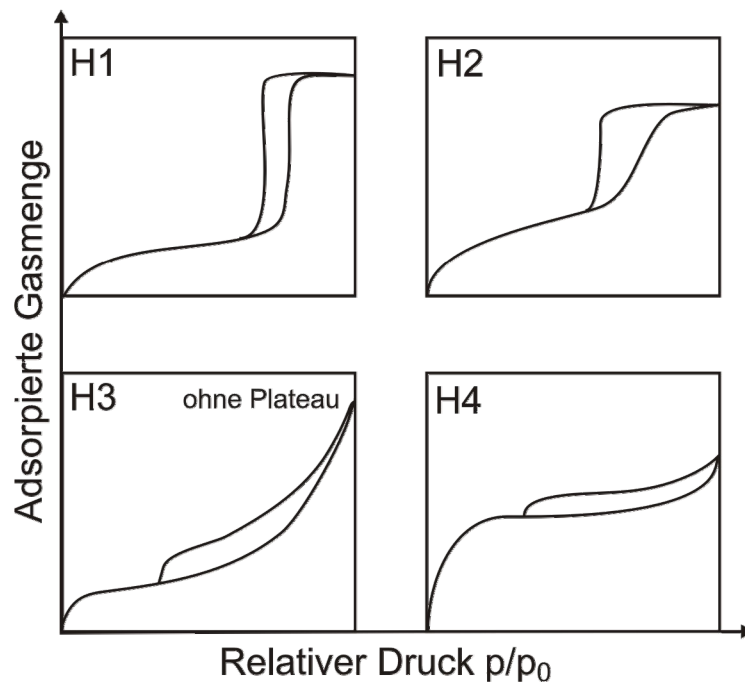
Für die Messung der BET-Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  [m<sup>2</sup>/g] der Schichtsilicate mit N<sub>2</sub> als Adsorbat bei 77,35 K (Siedetemperatur von Flüssig-Stickstoff) wurden die Na-Hectorit-Proben bei 250 °C, 24 h lang im Hochvakuum ausgegast. Für die Adsorptionsisotherme wurden 20 Adsorptions- und 20 Desorptionspunkte aufgenommen. Die Auswertung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung wurde mittels BET- bzw. BJH-Theorie durchgeführt.

Als Adsorptive kommen Gase zum Einsatz, die mit schwachen Wechselwirkungskräften (van-der-Waals-Kräfte) durch Physisorption an der Feststoffoberfläche adsorbiert und leicht wieder desorbiert werden können, z.B. durch Druckerniedrigung. Standardmäßig wird Stickstoff bei seiner Siedetemperatur (77,35 K) verwendet.

Für die volumetrisch statische Messung der Adsorptionsisotherme wird die Probe im Vakuum entgast, auf konstanter Temperatur gehalten und schrittweise gasförmiges Adsorptiv zugeführt. Bei jedem Dosierschritt wird die jeweilige Differenz zwischen dem Dosier- und dem Gleichgewichtsdruck ermittelt und damit die im Gleichgewicht, bei einem bestimmten Relativdruck  $p/p_0$  ( $p_0$  = Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs), an der Probe adsorbierten Gasmenge. Die Gasmenge wird gegen den jeweiligen Relativdruck als Adsorptionsisotherme (Adsorptions- und Desorptionskurve) aufgetragen.

Gemäß IUPAC wird zwischen verschiedenen Isothermentypen unterschieden, es resultieren sechs Typen, wobei mesoporöse Materialien dem Isothermentyp IV zuzuordnen sind (Abbildung 24). Charakteristisch für diesen Typ ist das Auftreten von Adsorption/Desorptions-Hysterese.

Hysteresen, hervorgerufen durch Kapillarkondensation in Poren, repräsentieren den unterschiedlichen Verlauf von Ad- und Desorption. Je nach Form der Hysterese klassifiziert IUPAC vier verschiedene Typen. Hysteresetyp H1 und H2 weisen bei hohen Relativdrücken ein Plateau auf und spiegeln eine enge Porenverteilungen an den Rändern von regelmäßigen Plättchenstrukturen wider. Typisch für unbegrenzte keil- oder schlitzförmige Poren sind der Typ H3 und H4 die kein Plateau aufweisen.



**Abbildung 24:** Hysteresetypen H1 – H4 nach IUPAC.<sup>[75]</sup>

Die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) entspricht der absoluten Oberfläche eines Feststoffes, die alle zugänglichen inneren Oberflächen (insbesondere Porenwandflächen) enthält. Die Oberflächenbestimmung erfolgt durch Gasadsorption nach *Brunauer, Emmet und Teller* (BET-Verfahren) mit volumetrisch-statistischer Isothermen-Messung. Die Methode beruht auf einer 1938 entwickelten Theorie, mit der sich die für eine Monoschicht notwendige Gasmenge  $V_m$  (Monoschichtkapazität) berechnen lässt. Hierbei handelt es sich um eine Verallgemeinerung des **Langmuir-Modells**, welches von einer ideal lokalisierten Monoschichtadsorption ausgeht.

Die BET-Oberfläche berechnet sich aus der BET-Gleichung ( $p/p_0 = 0,05 - 0,30$ ):

$$V_a = V_m \frac{c \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + c \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Formel 2}$$

$V_a$  := Menge an Adsorbat

$V_m$  := Monoschichtkapazität

### **Lineare Form:**

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad \text{Formel 3}$$

$$y = t + m \cdot x$$

$m$  := Steigung der Geraden

$t$  := Ordinaten Abschnitt  $y$

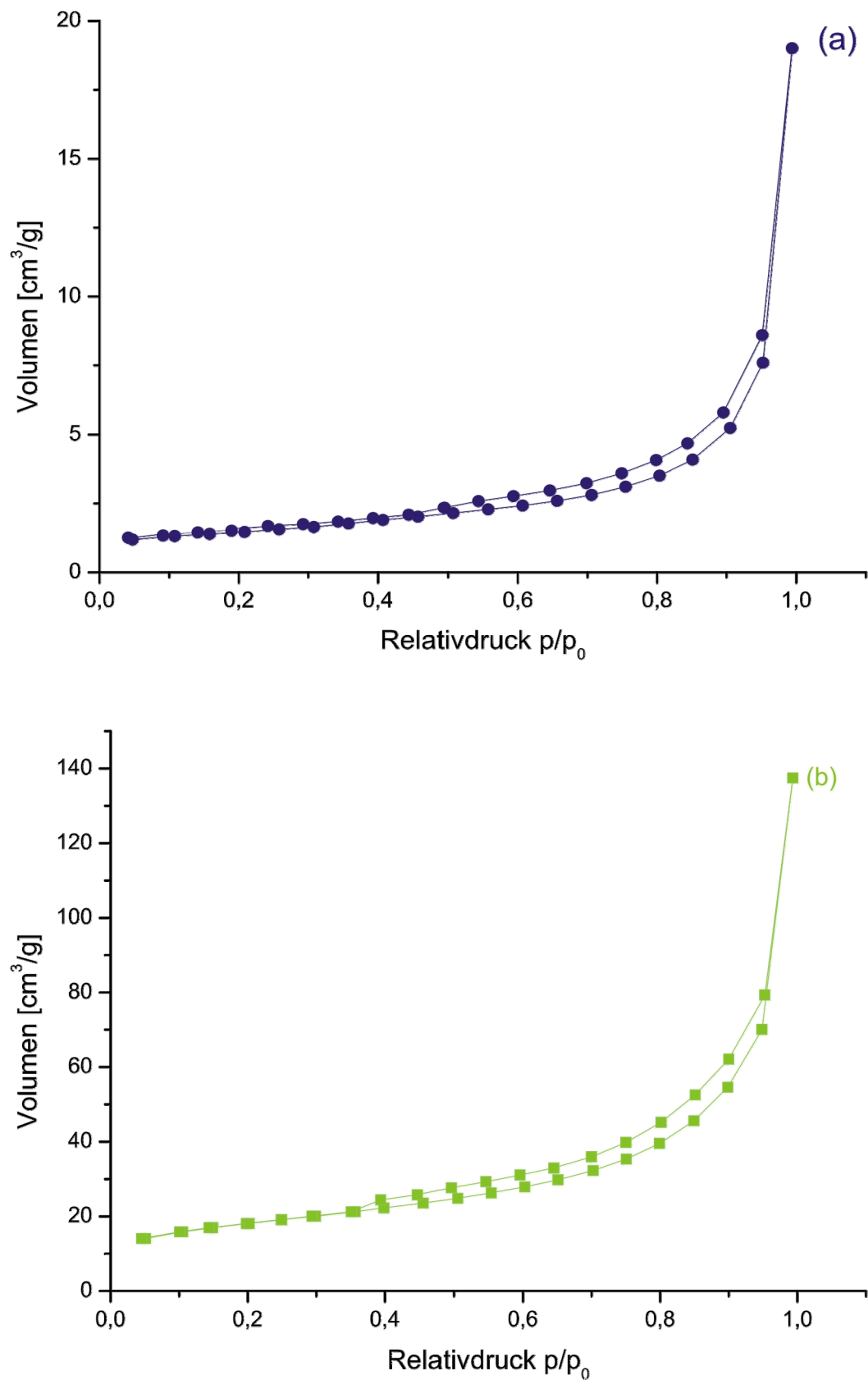
Aus dem Ordinatenabschnitt  $t$  und der Steigung  $m$  lässt sich die Monoschichtkapazität  $V_m$ :

$$V_m = \frac{1}{t + m} \quad \text{und die BET-Konstante } c \text{ berechnen:} \quad c = \frac{m}{t} + 1$$

Die spezifische Oberfläche  $S_{\text{BET}}$  lässt sich aus der Monoschichtkapazität errechnen:

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot N_A \cdot a_m \quad a_m := \text{„Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls“}$$

Der Isothermenverlauf des synthetischen Na-Hectorits ist zwischen Isothermentyp III und IV mit Hysterese bei höheren Relativdrücken, einzuordnen, dieser Verlauf ist auch für natürliche Hectorite charakteristisch.<sup>[76]</sup> Die Schichtsilicatproben des unbehandelten (a) und des säureaktivierten Na-Hectorits (b) unterscheiden sich nur durch das deutlich höhere Adsorptionsvolumen des säurebehandelten Materials (Abbildung 25) und zeigen ansonsten einen ähnlichen Isothermenverlauf.



**Abbildung 25:** N<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme von (a) unbehandeltem Na-Hectorit (●)  $S_{\text{BET}} = 4,91 \text{ m}^2/\text{g}$  und (b) Na-Hectorit säurebehandelt (■)  $S_{\text{BET}} = 64,04 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Auch der Hystereseverlauf ist entsprechend dem für natürliche Hectorite<sup>[76]</sup> und nahezu gleich für die zwei verschiedenen Adsorptionsisothermen (unbehandelter (a) und säurebehandelter (b) Na-Hectorit) und kann nach IUPAC zwischen H3 und H4 eingeordnet werden, welcher durch schlitz- oder keilförmige Poren erzeugt wird.

Im Gegensatz dazu findet man in der Literatur weitgehend die Beschreibung einer Verschiebung des Hysteresetyps von H3 zu H2 (Abbildung 24) die durch eine Behandlung von Schichtsilicaten mit Säure zustande kommt. Eine Änderung der Hysterese der Adsorptionsisotherme durch Säurebehandlung wird jedoch erst bei einer sehr hohen Säurekonzentration 4 mol/l HCl für 1 h bei 80 °C, für Montmorillonit (8 mol/l für 2 h bei 80 °C Zersetzung Montmorillonit) beobachtet.<sup>[77,78]</sup> Die Ursache für die Veränderung der Hysterese ist die Bildung eines kondensierten Silicatnetzwerks (amorphe Kieselsäure) durch die starke Säureeinwirkung. Der Hysteresetyp H2 ist charakteristisch für komplexe netzartige Strukturen.<sup>[79]</sup>

Im Fall von synthetischem Na-Hectorit ist von einer sehr milden Säureaktivierung (1 mol/l HCl für 1 h bei RT, Zersetzung: 1 mol/l HCl für 30 min bei 80°C) auszugehen, wodurch der Schichtverband nur teilweise aufgelöst wird und sich nur im geringen Maße eine kondensierte netzartige Struktur ausbildet, dies spiegelt sich im Erhalt des Hysteresetyps H3 und der BET-Konstante  $c_{\text{BET}}$  wider. Im Einklang dazu stehen auch die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen (Kapitel 3.4.1) wo keine signifikante Erhöhung des Untergrunds detektiert werden kann.<sup>[74]</sup>

Auf Grund des Säureangriffs wird jedoch eine größere äußere (spezifische) Oberfläche im Na-Hectorit gewonnen (64,0 m<sup>2</sup>/g). Die BET-Oberfläche von unbehandeltem Na-Hectorit ergibt sich zu 4,9 m<sup>2</sup>/g (Abbildung 25), entsprechende Werte findet auch *Kaviratna* für alternative synthetische Hectorite.<sup>[80]</sup> Im Vergleich dazu liegt die BET-Oberfläche bei natürlichen Schichtsilicaten sehr viel höher (87 m<sup>2</sup>/g für Rohmontmorillonit).

Diese große BET-Oberfläche der natürlichen Tonminerale ist einerseits auf die geringe laterale Ausdehnung der Taktoiden (max. 200 nm) und andererseits auf die stark ausgefrachten Ränder in diesen Schichtsilicaten zurückzuführen, dadurch

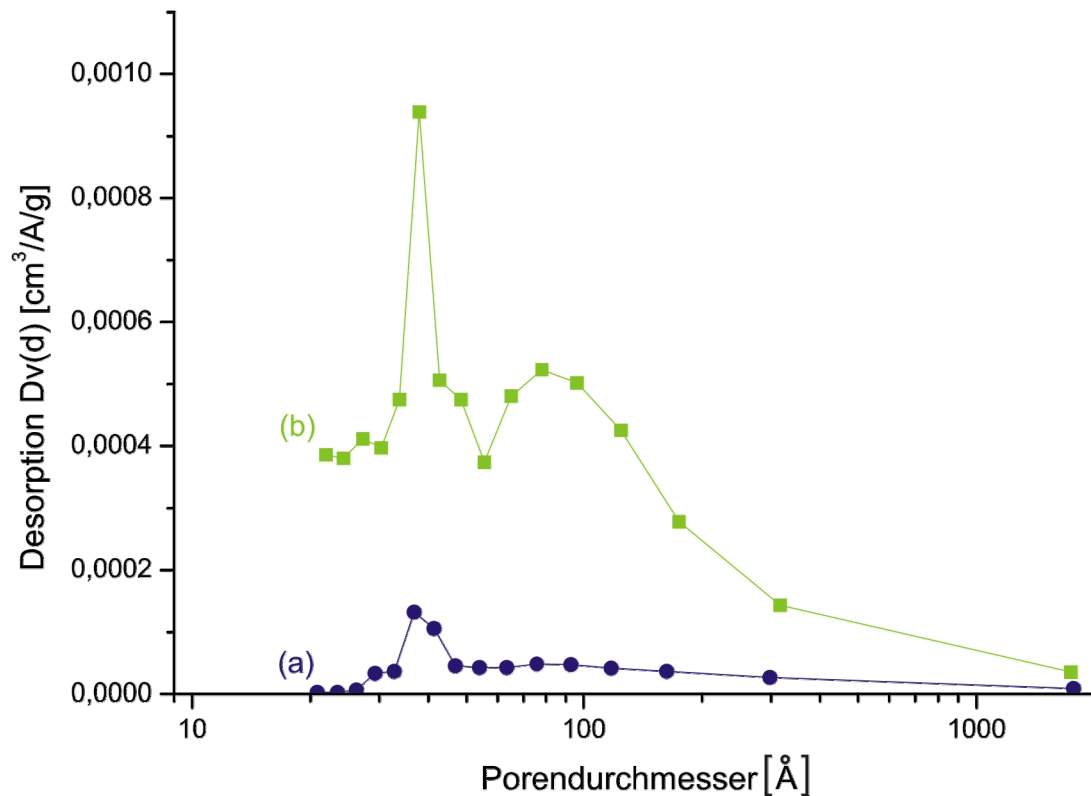
kommt es zur Bildung von Mesoporen die zum einen von ungleichlangen Schichtlamellen an den Kanten der Silicatifundamentalpartikel hervorgerufen werden und zum anderen durch die Desorientierung der Schichten zueinander (Abbildung 27). Des Weiteren entstehen durch die ausgefranst Ränder des natürlichen Montmorillonits ungeordnete Silicatstrukturen die ebenfalls ihren Beitrag zu der relativ großen BET-Oberfläche leisten. Im Gegensatz dazu besitzt der synthetische Na-Hectorit klar begrenzte Kristalle (bis zu 100  $\mu\text{m}$ ) die keine dieser Phänomene und damit auch keine Mesoporosität aufweisen (Kapitel: 3.2.1, Abbildung 20).

Durch die Aktivierung mit Säure steigt die spezifische Oberfläche des Na-Hectorits auf 64,04  $\text{m}^2/\text{g}$  (Montmorillonit K10: 203  $\text{m}^2/\text{g}$ ) durch teilweises Auflösen des Schichtverbands und der Aufweitung der Randbereiche, übereinstimmend mit den Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen.<sup>[80,81]</sup> Die Säureeinwirkung hat zudem ein Ausfransen der Taktoiden an den Rändern des synthetischen Na-Hectorits zur Folge wodurch die „tangling“ Tetraederschicht entsteht sowie die Struktur ungeordneter wird und dementsprechend neue Poren entstehen.

Durch Physisorption können zusätzlich zu der BET-Oberfläche Aussagen über die Porengröße und auch deren Verteilung in dem untersuchten Material gewonnen werden, was wiederum wertvolle Erkenntnisse über die Oberflächeneigenschaften einer Probe liefert.

Bei höheren Relativdrücken ( $p/p_0$ ) erfolgt die Füllung von Mesoporen, dabei kondensiert das Adsorbat und bildet einen Meniskus an der Grenze von Flüssigkeit und Gas. Durch die sog. Kelvingleichung entsteht ein Zusammenhang zwischen Meniskusradius und dem Relativdruck. Als Standardverfahren zur Auswertung wird das BJH-Desorptions-Verfahren (*Barrett, Joyner und Halenda*) herangezogen. So ergeben sich weitere Informationen über die Porengröße, Porengrößenverteilung und die Porengeometrie einer Probe.

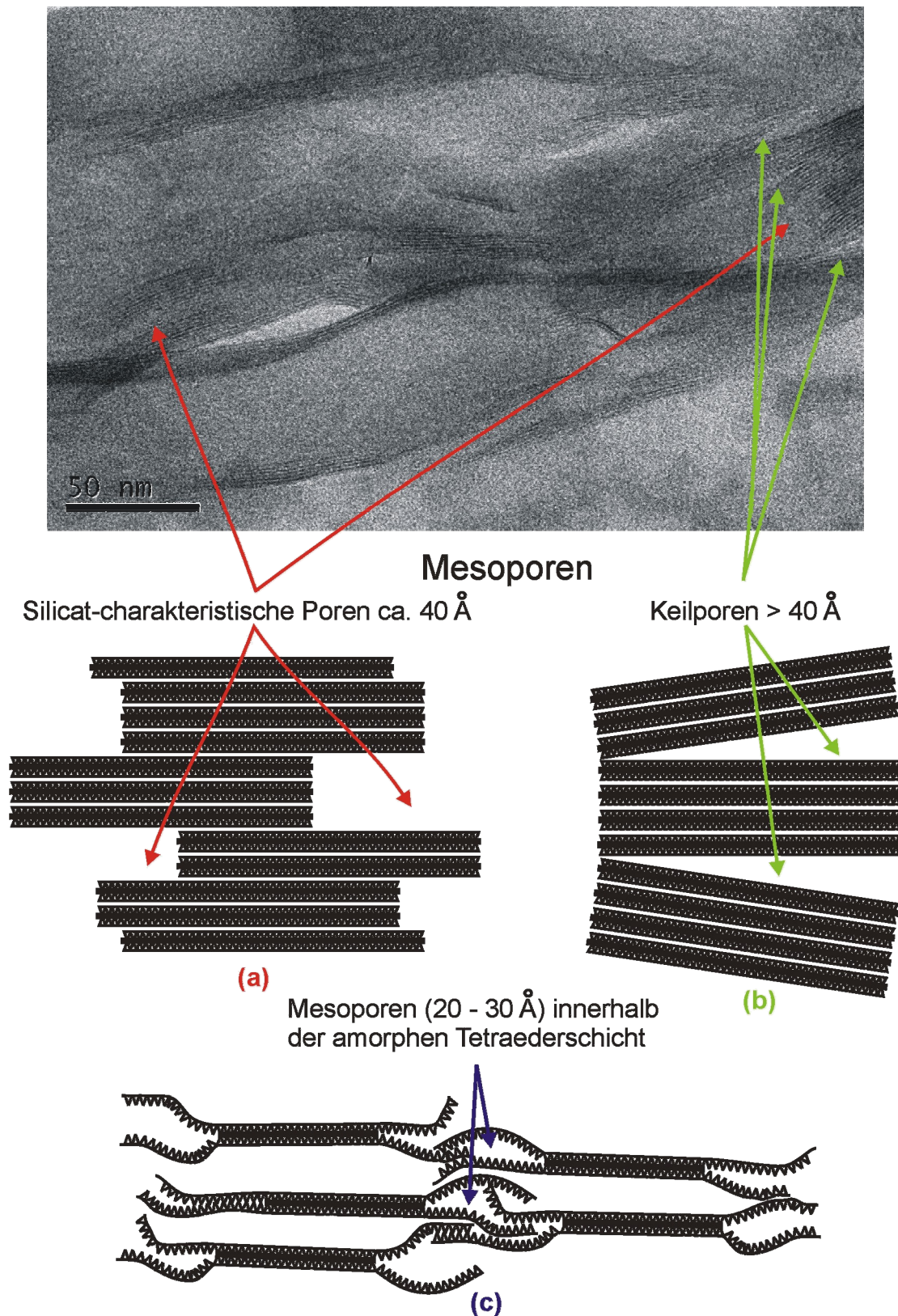
Die Adsorptionsisothermen der beiden Na-Hectorit-Proben (Abbildung 25) zeigen kein Sättigungsplateau, aus diesem Grund können aus diesen Isothermen keine exakten Aussagen über die absolute Porengrößenverteilung getroffen werden. Zulässig ist daher nur ein Vergleich des unbehandelten mit dem säureaktivierten Na-Hectorit (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Porengrößenverteilung von (a) unbehandeltem Na-Hectorit (●) und (b) Na-Hectorit säurebehandelt (■).

Im Bereich von 30 – 50  $\text{Å}$  weisen die beiden Verteilungen ein Maximum auf; wie Abbildung 27 belegt werden diese Mesoporen durch das Überlappen von ungleichlangen Schichtlamellen an den Kanten der Silicatfundamentalpartikel hervorgerufen. Die Einwirkung der Säure auf das Schichtsilicat hat also zur Folge, dass die großen zuvor gut abgegrenzten Kristallite des synthetischen Na-Hectorits angegriffen werden und dadurch neue ungeordnete Silicatstrukturen mit vielfachem Porenvolumen entstehen.





**Abbildung 27:** Schematische Darstellung der Porenstruktur in Schichtsilicaten (a, b) und säureaktivierten Schichtsilicaten (a, b, c).



Die Protonen der Säure ersetzen zunächst die Kationen im Zwischenschichtraum des Na-Hectorits, im nächsten Schritt wird die Oktaederschicht hauptsächlich von den Rändern her herausgelöst was die ungeordnete Struktur des säureaktivierten Na-Hectorits hervorruft und damit auch das vergrößerte Porenvolumen. Ein Angriff der Säure auf die Oktaederschicht direkt über die Schichten erfolgt erst bei fortgeschrittener starker Säurebehandlung.<sup>[80]</sup>

In Tabelle 5 sind nochmals die Änderungen in der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens durch die Säureaktivierung von synthetischem Na-Hectorit zusammengestellt. Nicht nur die BET-Oberfläche erfährt einen starken Anstieg, sondern das Gesamtporenvolumen nimmt von 0,029 cm<sup>3</sup>/g auf das über das 7-fache auf 0,213 cm<sup>3</sup>/g zu.

**Tabelle 5:** Physisorptionsdaten von unbehandeltem und säureaktiviertem Na-Hectorit.

*Messung der Adsorptionsisotherme mit N<sub>2</sub> bei 77,35 K, Porenanalyse mit BJH-Desorption; S<sub>BET</sub>: spezifische Oberfläche, V<sub>P</sub>: Gesamtporenvolumen, D<sub>P</sub>: mittlerer Porendurchmesser.*

	<b>S<sub>BET</sub></b> <b>[m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>V<sub>P</sub></b> <b>[cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>D<sub>P</sub></b> <b>[Å]</b>
<b>Na-Hectorit</b>	4,91	0,029	239,8
<b>Na-Hectorit (3h säurebehandelt)</b>	64,04	0,213	132,8

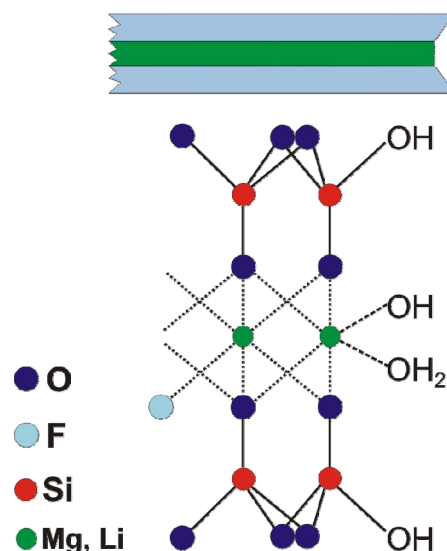
### 3.4.3 FTIR-spektrometrische Untersuchung

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie können wichtige Einblicke in die atomare Umgebung der Schichten von Silicaten gewonnen werden. Außerdem wird die Charakterisierung von OH-Gruppierungen, H<sub>2</sub>O-Banden und SiO-Gerüstschwingungen der Silicatschichten ermöglicht. In dieser Arbeit erfolgt die Messung der Proben nach zwei unterschiedlichen Methoden. Zunächst die diffuse Reflexion (DRIFT), welche keinerlei Präparation der Proben erfordert. Jedoch treten hierbei, im Bereich unterhalb von 1200 cm<sup>-1</sup>, in Folge von Spiegelreflexion „Reststrahlenbanden“ auf, wodurch eine Interpretation des SiO-Streckschwingungsbereichs (970 – 1150 cm<sup>-1</sup>) nicht möglich ist.<sup>[59]</sup> Aus diesem Grund wurden die FTIR-Aufnahmen nochmals konventionell mittels Transmissions-Methode von KBr-Presslingen (pellet) aufgenommen.

In den FTIR-Spektren können die verschiedenen Streck- und Deformationsschwingungen struktureller Hydroxidgruppen (MOH), OH-Gruppen von adsorbiertem bzw. Zwischenschichtwasser, von SiOH-Defektstellen der Kanten (Abbildung 28) oder durch Säureaktivierung hervorgerufenen Defektstellen, sowie tetraedrische Gerüstschwingungen (SiOSi) detektiert werden.

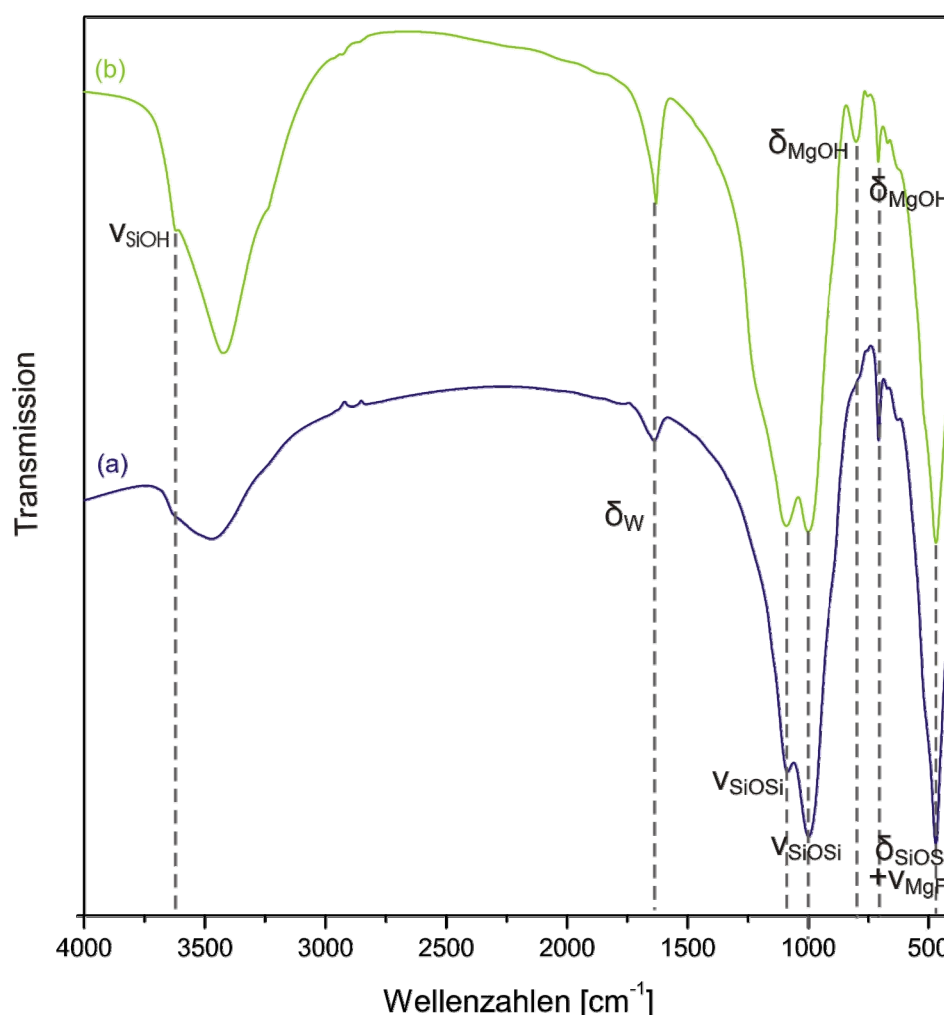
Die Transmissionsspektren von Na-Hectorit und der säurebehandelten Variante werden in Abbildung 29 gegenübergestellt. Im Wellenzahlenbereich unterhalb 1500 cm<sup>-1</sup>

werden die Veränderungen der strukturellen OH-Streck- und OH-Deformationsschwingungen nachvollzogen und mit Werten aus der Literatur verglichen.



**Abbildung 28:** Kanten OH-Gruppen bei synthetischem Na-Hectorit.

Im Bereich von  $3700\text{ cm}^{-1}$  findet man in natürlichen Schichtsilicaten die Streckschwingungssignale für an Magnesium gebundene Hydroxylgruppen der Oktaederschicht.<sup>[82,83]</sup> Der synthetische Na-Hectorit weist entsprechend seiner strukturellen Zusammensetzung keine OH-Gruppen in der Oktaederschicht auf, die detektierten Banden in der unbehandelten Probe sind demnach auf die Hydroxylgruppen entlang der Kanten des Schichtsilicats zurückzuführen (Abbildung 28).



**Abbildung 29:** FTIR (Transmission, KBr-Pressling) von Na-Hectorit (a) und säurebehandeltem Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT) (b).

Im Allgemeinen sind die Streckschwingungssignale von Wasser in einem breiten Wellenzahlenbereich von ca.  $3620 - 3200\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Untereinander durch starke intramolekulare Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirkende

Wassermoleküle des Zwischenschichtwassers („bulk liquid“) liefern das breite Streckschwingungssignal bei ca.  $3400\text{ cm}^{-1}$  und eine Deformationsschwingung  $\delta_{\text{W}}$  bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[83,84]</sup>

Wassermoleküle, die schwache intermolekulare Wechselwirkungen mit strukturellen Sauerstoffmolekülen des Silicats eingehen oder Restwassermoleküle, calcinierter Tonminerale, die an die Kationen koordiniert sind, geben eine scharfe Bande bei  $3620\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[83]</sup> Auf diese Weise kann das „freie“ Zwischenschichtwasser von dem an die Kationen des Silicats koordinierte Wasser unterschieden werden. Anhand der vorherrschenden Schwingungstypen kann somit abgeschätzt werden, ob eine gequollene oder getrocknete Probe vorliegt.

Die Bande bei  $1090\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  wird durch die Streckschwingung  $\nu_{\text{SiOSi}}$  der strukturellen SiO-Gruppierungen in der Tetraederschicht erzeugt. Dazu gehört die entsprechende Deformationsschwingung  $\delta_{\text{SiOSi}}$  bei  $470\text{ cm}^{-1}$ ; in diesem Bereich liegt auch die Streckschwingung der strukturellen Magnesiumfluorid-Gruppen  $\nu_{\text{MgF}}$ .<sup>[83,85]</sup>

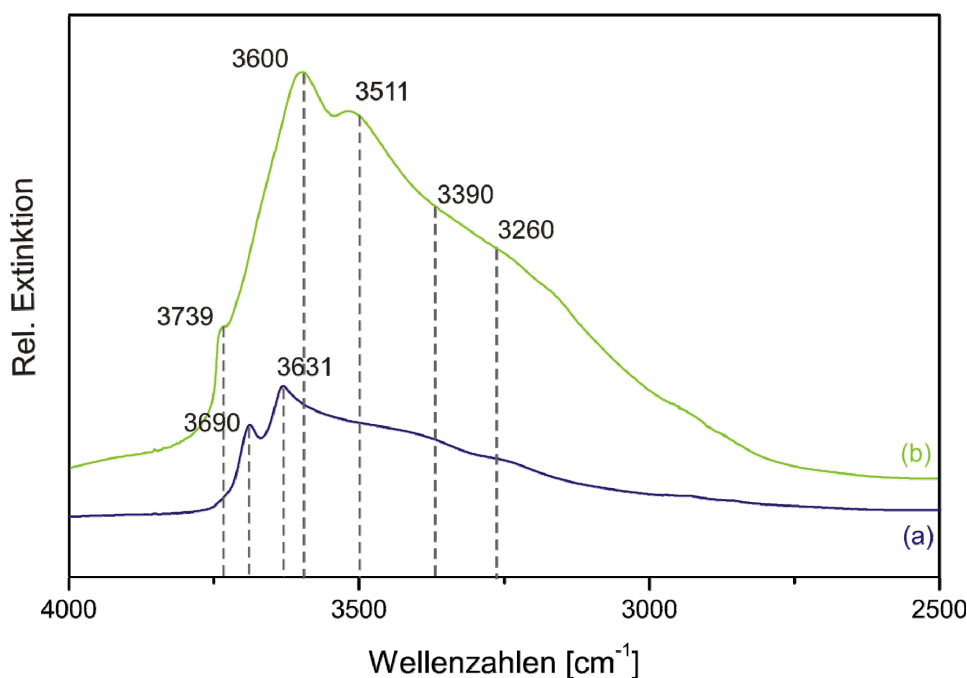
Nach der Säurebehandlung kann eine zusätzliche Schulter bei ca.  $1240\text{ cm}^{-1}$  festgestellt werden. Eine breite Bande in diesem Bereich steht normalerweise für die Anwesenheit von Quarz, was jedoch bei synthetischem Na-Hectorit nicht der Fall sein kann. Gleiche, leicht verbreiterte Signale treten auch bei amorphen Silicaten auf, hieraus ist ersichtlich, dass durch die Einwirkung der Säure amorphe Kieselsäure entstanden ist und sich in dem Signal bei  $1240\text{ cm}^{-1}$  widerspiegelt.

Die Verstärkung des Signals bei  $1090\text{ cm}^{-1}$  im säurebehandelten Hectorit spricht ebenfalls für die Bildung von amorpher Kieselsäure. Sie rührt von der erwarteten „out of plane“-Streckschwingung des dreidimensionalen Silicatnetzwerks her.<sup>[79]</sup>

Die Deformationsschwingungen  $\delta_{\text{MOH}}$  der Metall-OH-Gruppen liefern Signale im Wellenzahlenbereich von  $900 - 400\text{ cm}^{-1}$ . Beide Spektren zeigen eine scharfe Bande bei  $705\text{ cm}^{-1}$ , was bei dem unbehandelten Na-Hectorit auf Defektstellen an den Rändern der Silicatschichten zurückgeführt werden kann. Der säureaktivierte Na-Hectorit hingegen besitzt ein zusätzliches scharfes Signal bei  $808\text{ cm}^{-1}$

(Deformationsschwingung  $\delta_{\text{MgOH}}$ ). Durch den voranschreitenden Angriff der Säure über die Kavitäten der Schichten werden die strukturellen Fluoratome in der Oktaederschicht durch Hydroxidgruppen ersetzt, was auch *Kaviratna* in seinen Untersuchungen an säurebehandelten synthetischen Fluorhectorit findet.<sup>[80]</sup>

Zur Analyse des breiten OH-Streckschwingungsbereichs werden die Spektren herangezogen, die mittels diffuser Reflexion (DRIFT) aufgenommen wurden (Abbildung 30). Im Vergleich zu den Transmissionsspektren wird durch die DRIFT-Methode eine bessere Auflösung in dem relevanten Wellenzahlenbereich erzielt und ermöglicht somit eine detailliertere Charakterisierung.



**Abbildung 30:** OH-Streckschwingungsbereich der DRIFT-Spektren von Na-Hectorit (a) und Na-Hectorit (3 h, 1M HCl, RT) (b).

In den IR-Spektren ist eine deutliche Veränderung dieses Bereichs durch den Angriff der Säure auf das Schichtsilicat zu registrieren. Die Bande der SiOH-Streckschwingung erfährt eine Verstärkung und wird zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, was ebenfalls ein Indiz für die Entstehung von amorpher Kieselsäure ist.

Beim säurebehandelten Na-Hectorit erscheint, im Vergleich zum unbehandelten Na-Hectorit, eine neue Bande bei  $3510\text{ cm}^{-1}$  die den SiOH-Brücken von hydratisierter amorpher Kieselsäure entspricht. Ähnliche Signale findet man in mesoporösen Aluminiumsilicaten<sup>[86]</sup> oder Kieselgelen<sup>[87]</sup>. Im Na-Hectorit kann eine entsprechende Interpretation dieses Signals als Zeolith-ähnliche SiOHAl-Gruppierung, entsprechend den Untersuchungen von Wirth,<sup>[59]</sup> ausgeschlossen werden, da keine strukturellen Aluminiumatome in dem synthetischen Silicat enthalten sind. Durch den Angriff der Säure auf die Oktaederschicht des Na-Hectorits von den Rändern her, entstehen in erster Linie Hydroxylgruppen an den Tetraederspitzen, die im weiteren Verlauf zu amorpher Kieselsäure kondensieren.<sup>[80]</sup>

Die ausladende asymmetrische Schulter in dem Wellenzahlenbereich von ca.  $3620 - 3200\text{ cm}^{-1}$  ist sowohl bei dem Na-Hectorit, als auch bei der säurebehandelten Probe, auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des in den hexagonalen Kavitäten festgehaltenen Wassers zurückzuführen, welches breite Signale für die beiden Materialien in diesem Bereich liefert.

Unter dem breiten Bereich bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  können eine Vielzahl verschiedener OH-Streckschwingungssignale liegen. Zum einen unterschiedliche Kationen-OH-Streckschwingungen, zum anderen Brücken-SiOH und teilweise auch die Streckschwingungsbande des Zwischenschichtwassers. Eine genaue Zuordnung ist auf Grund der Überlagerung der einzelnen Signale nicht explizit möglich.

Freie isolierte SiOH-Gruppen an den Tetraederspitzen in der tangling Tetraederschicht und den amorphen Kieselsäurebereichen des Silicats sind verantwortlich für das neu entstandene auffallende Signal des säurebehandelten Na-Hectorits bei  $3740\text{ cm}^{-1}$ .

Abschließend kann festgehalten werden, dass die FTIR-Aufnahmen des unbehandelten und des säureaktivierten Na-Hectorits ebenfalls bestätigen, was für den Angriff von Säuren auf das Schichtsilicat bisher postuliert wird. Die Silicatplättchen werden vom Rand her aufgebrochen und die entstandenen SiOH-Gruppen kondensieren nach und nach zu amorpher Kieselsäure.

#### **3.4.4 Festkörper-MAS-NMR-Untersuchung**

In Festkörpern sind die Spin-Wechselwirkungen, die für die Resonanzfrequenz zuständig sind anisotrop, was demzufolge auch zu anisotropen chemischen Verschiebungen führt. Auf Grund der unterschiedlichen Abschirmung in Feststoffen, je nach Orientierung des Moleküls zum Magnetfeld, ist die chemische Verschiebung richtungsabhängig, was nicht nur zu Dipol-Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkungen führt, sondern auch zu stark verbreiterten Signalen im Festkörper-Spektrum.

Im Gegensatz dazu werden in der Lösungsmittel-NMR-Spektroskopie durch schnelle isotrope Rotation der Moleküle alle orientierungsabhängigen Wechselwirkungen ausgemittelt. Dadurch liegen isotrope chemische Verschiebungen und J-Kopplungen vor, was zu schmalen Signalen im Spektrum führt.

Um bei den Festkörperspektren diese anisotropen Wechselwirkungen mechanisch auszumitteln wird die Probe schnell um den sog. magischen Winkel ( $54,7^\circ$ ), rotiert der zwischen äußerem Magnetfeld und Rotationsachse gebildet wird (Magic Angle Spinning = MAS).

Zusätzlich erlaubt es die Cross Polarisation-MAS-Technologie (CP-MAS-NMR) die Intensitäten der Signale und das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern. Durch Kreuzpolarisation wird bei dieser Methode die Polarisation von  $^1\text{H}$ -Kernen auf die zu untersuchenden Kerne (z.B.  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ) übertragen und deren Signal dadurch verstärkt. Wie groß die Verstärkung ist, hängt von der Zahl der benachbarten Protonen und deren Nähe zu dem zu untersuchenden Kern ab. Je nach Dauer der Kontaktzeit verstärken sich die Signale von Atomstrukturen mit benachbarten Protonen mehr, als die Signale der Strukturen, die keine Protonen in der Nähe haben. Auf diese Art und Weise kann durch die verschiedenen Intensitätsverhältnisse eine genauere strukturelle Zuordnung der MAS-NMR-Signale erfolgen.

### 3.4.4.1 Auswertung der Spektren

Zur Entfaltung der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurde die Pseudo-Voigt1-Funktion der Gleichung

$$y = y_0 + A \left[ m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right] \quad \text{mit: } A, w, m_u > 0$$

**(Formel 4)**

verwendet. Die Parameter  $w$  (Halbwertsbreite) und  $m_u$  (Formfaktor) wurden für den Vergleich der Kurvenfits jeweils konstant gehalten:

Die  $^1\text{H}$ - und das  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum wurden mit einer Lorentz-Funktion der Gleichung

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad \text{mit: } A, w > 0 \quad \textbf{(Formel 5)}$$

angefittet. Auch hier wurde die Halbwertsbreite  $w$  für die Kurvenfits jeweils konstant gehalten.



#### 3.4.4.2 <sup>1</sup>H-MAS-NMR

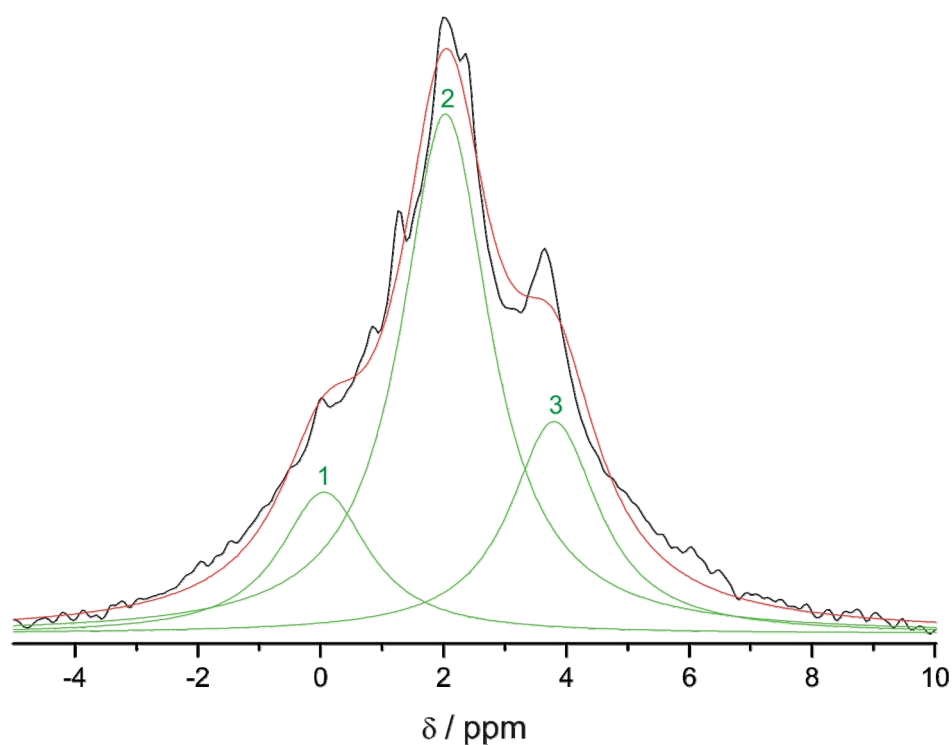
Zur Bestimmung der Art, Lage und in bestimmten Fällen auch der Anzahl der vorhandenen Protonen im Festkörper wird die Methode der <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektroskopie herangezogen.

Das Protonensignal von natürlichen Schichtsilicaten setzt sich aus den Signalen der strukturellen Hydroxylgruppen (ca. 0,5 ppm für trioktaedrische Smectite, ca. 2 ppm für dioktaedrische Smectite) und denen der Zwischenschichtwassermoleküle (4 – 6 ppm) zusammen. Die Peakform und die Peakposition der Hydroxylsignale sind nur vom Silicattyp abhängig; die Art des vorhandenen Zwischenschichtkations hat darauf keinen Einfluss.

Theoretisch geben trioktaedrische Schichtsilicate im Gegensatz zu dioktaedrischen ein gut aufgelöstes Spektrum, da die OH-Bindungsachse senkrecht zur ab-Ebene steht und dadurch keine H-Brücken mit den apikalen OH-Gruppen der Tetraederschicht gebildet werden können. Dies führt zu einer Tieffeldverschiebung des Protonensignals. Des Weiteren verbreitern sich die Reflexe durch mobile Protonen.<sup>[88]</sup>

Da es sich bei dem untersuchten Na-Hectorit um ein synthetisches Schichtsilicat handelt, das keine strukturellen OH-Gruppen in der Oktaederschicht aufweist, stammen die <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Signale einerseits von den Hydroxylgruppen die entlang der Kanten des Schichtsilicats zu finden sind und andererseits von dem verbleibenden Zwischenschichtwasser, das auch durch Trocknung bei 200 °C nicht vollständig entfernt werden kann (siehe Abbildung 28, Kapitel: 3.4.3).

Im Kurvenfit des <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrums zeigt sich ein sehr breites Signal mit einem Maximum bei 2,0 ppm, welches charakteristisch für Kanten-OH-Gruppierungen (Abbildung 31, Tabelle 6) ist. Diese bilden ähnlich wie die Hydroxylgruppen in dioktaedrischen Smectiten Wasserstoffbrücken aus, wodurch das Protonensignal, wie bei *Alba* berichtet,<sup>[88]</sup> tieffeldverschoben wird.



**Abbildung 31:** Kurvenfit  $^1\text{H}$ -MAS-NMR von getrockneten (200 °C) Na-Hectorit.

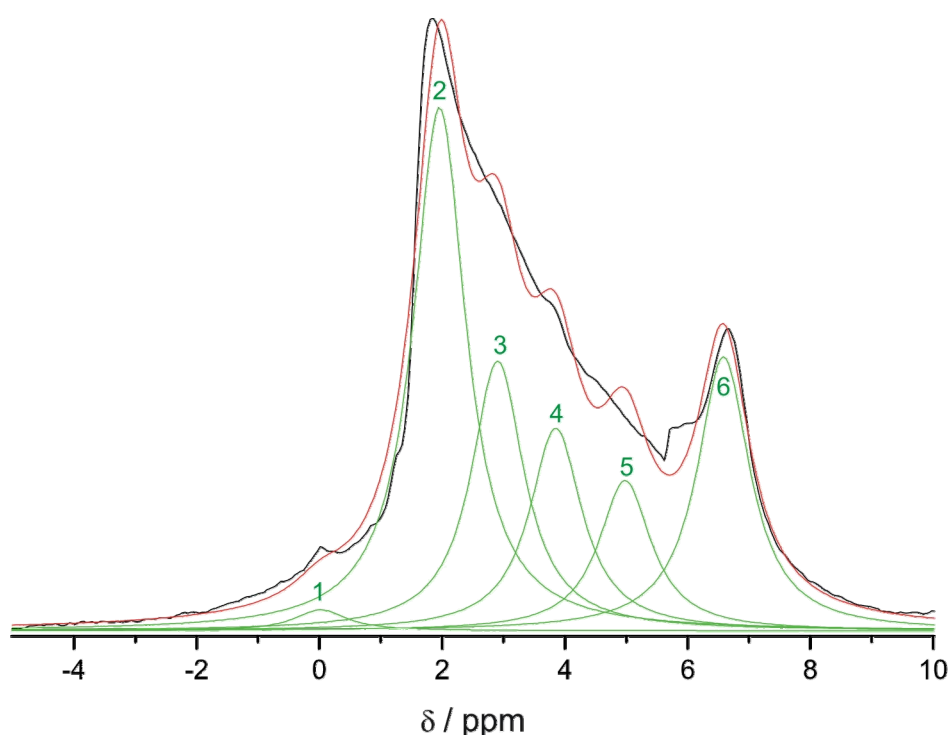
Defektstellen in der Silicatstruktur, an den Kanten der Oktaederschichten, die keine Wasserstoffbrückenbindungen bilden, sind verantwortlich für die Resonanz bei 0,04 ppm (Abbildung 31, Tabelle 6) typisch für die chemische Verschiebung struktureller OH-Gruppen trioktaedrischer Smectite.<sup>[88]</sup>

**Tabelle 6:** Daten der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von calciniertem Na-Hectorit (Abbildung 31) durch Kurvenfit.

Na-Hectorit, calciniert			
Peak Nr.	$\delta_{\text{H}}$	A	I [%]
1	0,04 ( $\pm 0,03$ )	3155 ( $\pm 183$ )	16,2 ( $\pm 0,04$ )
2	2,0 ( $\pm 0,01$ )	11584 ( $\pm 347$ )	59,5 ( $\pm 1,8$ )
3	3,8 ( $\pm 0,02$ )	4734 ( $\pm 218$ )	24,3 ( $\pm 1,1$ )

Der Hydratwasserpeak bei 3,8 ppm zeigt, dass der synthetische Na-Hectorit sogar nach Trocknung bei 250 °C nicht vollständig wasserfrei ist, was auch den Ergebnissen der Analyse der FTIR-Spektren entspricht (Kapitel: 3.4.3).

Nach Einwirkung der Säure auf den Na-Hectorit entsteht ein deutlich unterschiedliches Spektrum (Abbildung 32). Es können 6 verschiedene, teilweise stark tieffeldverschobene Peaks angefitet werden, was für eine Vielzahl verschiedener mobiler und zum Teil sehr acider Protonen spricht (Tabelle 7).



**Abbildung 32:** Kurvenfit  $^1\text{H}$ -MAS-NMR von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT).

Im Vergleich zu Untersuchungen an mesoporösen Alumosilicaten von *Kennedy*, können die Protonen mit einer chemischen Verschiebung von 1,9 ppm und 3,0 ppm isolierten SiOH-Gruppen und Wasserstoffbrücken SiOH zugeordnet werden.<sup>[89,90]</sup> Durch den Angriff der Säure auf die Oktaederschicht des Na-Hectorits von den Rändern her entstehen zusätzliche Silanolgruppen, die durch Kondensation amorphe Kieselsäure bilden.<sup>[80]</sup> Mit einem Anteil von 36,3 % und 18,7 % machen diese

Defektstellen in der amorphen Kieselsäure den Hauptteil der Protonen des säureaktivierten Na-Hectorits aus (Abbildung 32, Tabelle 7).

Brønstedt-saure Protonen (SiOSi) hingegen liefern die Signale von 3,5 ppm bis hin zu 6 ppm,<sup>[90]</sup> durch die Säurebehandlung tritt hier eine breite Schulter im Protonensignal auf. Auch das Signal von Hydratwasser liegt in diesem Bereich. Sehr breite Peaks, die stark tieffeldverschoben sind ( $> 5$  ppm), wie Peak Nr. 6, werden von *Kennedy* als extrem bewegliche, delokalisierte Protonen im Schichtsilicat charakterisiert, was auch für den säureaktivierten Na-Hectorit zutreffend sein kann.

**Tabelle 7:** Daten der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von säurebehandeltem, calciniertem Na-Hectorit (Abbildung 32) durch Kurvenfit.

Na-Hectorit, säurebehandelt, calciniert			
Peak Nr.	$\delta_{\text{H}}$	A	I [%]
1	0,02 ( $\pm 0,1$ )	254 ( $\pm 69$ )	1,5 ( $\pm 0,4$ )
2	1,9 ( $\pm 0,01$ )	6273 ( $\pm 253$ )	36,3 ( $\pm 1,5$ )
3	3,0 ( $\pm 0,02$ )	3238 ( $\pm 462$ )	18,7 ( $\pm 2,7$ )
4	3,8 ( $\pm 0,02$ )	2433 ( $\pm 389$ )	14,1 ( $\pm 2,2$ )
5	5,00 ( $\pm 0,02$ )	1803 ( $\pm 197$ )	10,4 ( $\pm 1,1$ )
6	6,6 ( $\pm 0,03$ )	3286 ( $\pm 82$ )	19,0 ( $\pm 0,5$ )

Bei dem Signal bei 0,02 ppm (0,04 ppm un behandelter Na-Hectorit) handelt es sich um Defektstellen in der Silicatstruktur, an den Kanten der Oktaederschichten und zusätzlich um OH-Gruppen in der Oktaederschicht, die durch den Angriff der Säure

zu einem geringen Anteil entstehen und auch im IR-Spektrum (Kapitel: 3.4.3) nachgewiesen werden können (Abbildung 29).

Thermodynamische Berechnungen bestätigen ebenfalls den Zusammenhang zwischen Säurestärke und der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{H}}$  von Oberflächenhydroxidgruppen in Festkörpern. Außerdem kann mittels Berechnungen ein Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung  $\delta_{\text{H}}$  aus  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren und der Wellenzahl  $\nu_{\text{OH}}$  von IR-Banden hergestellt werden:<sup>[91]</sup>

$$\nu_{\text{OH}} = 3870 \text{ cm}^{-1} - 67,8 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{ppm}} \cdot \delta_{\text{H}}$$

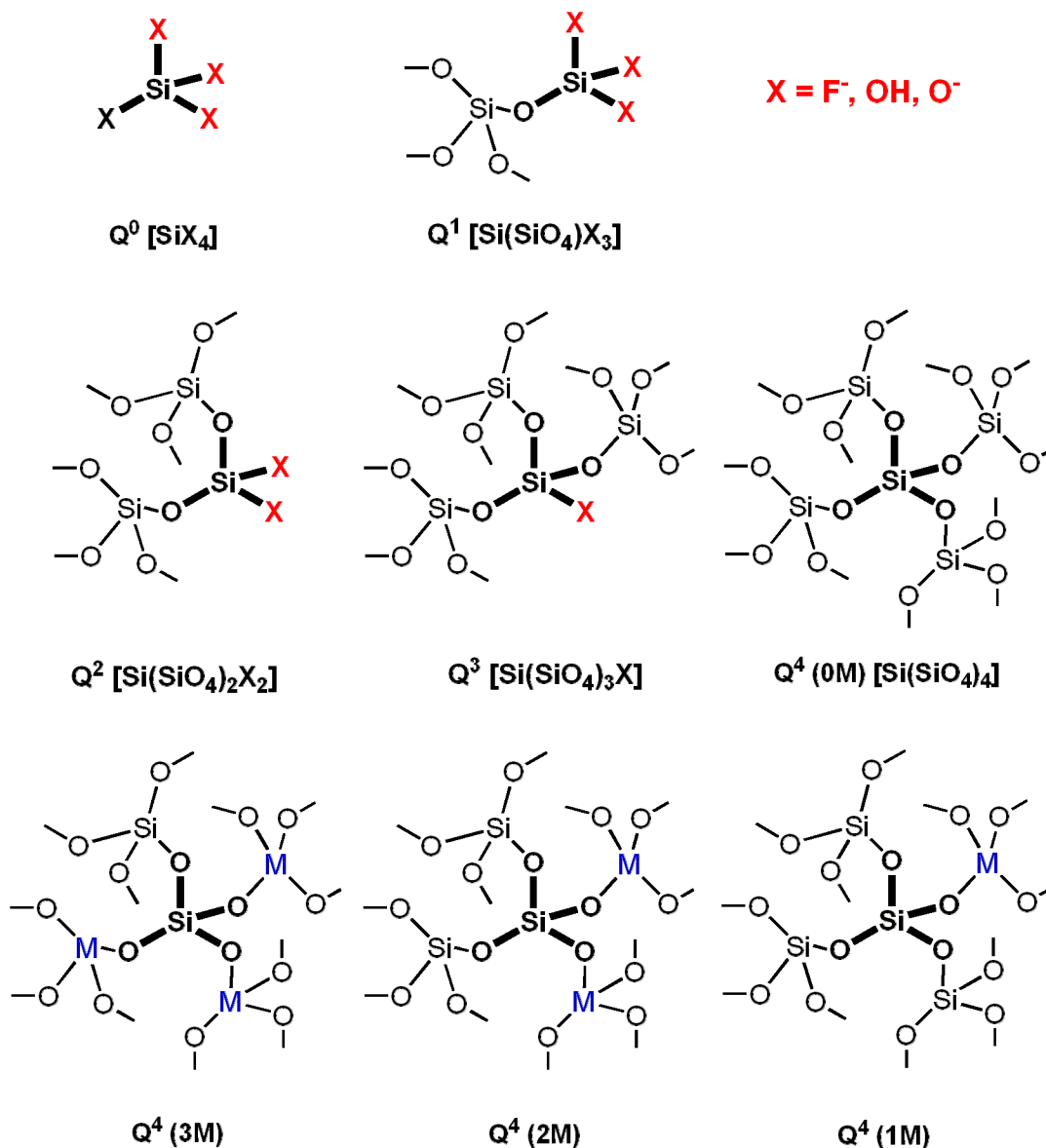
**Tabelle 8:** Zusammenhang zwischen Wellenzahl  $\nu_{\text{OH}}$  (FTIR) und chemischer Verschiebung  $\delta_{\text{H}}$  ( $^1\text{H}$ -MAS-NMR).<sup>[91]</sup>

	$\delta_{\text{H}}$	$\nu_{\text{berechnet}}$	$\nu_{\text{OH exp.}}$	Zuordnung
<b>Na-Hectorit (säurebehandelt)</b>	0,02	3869	—	
	1,9	3738	3739	<i>Terminale SiOH</i>
	3,0	3667	—	
	3,8	3610	3600	<i>acide Protonen</i>
	5,0	3533	3511	<i>adsorbiertes H<sub>2</sub>O</i>
	6,6	3424	3390	<i>Hydratwasser</i> <i>H-Brücken-SiOH</i>

Der Vergleich der experimentellen IR-Daten und den aus den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren berechneten Daten von säurebehandeltem Na-Hectorit zeigt, dass sich auch größtenteils die entsprechenden, aus den chemischen Verschiebungen berechneten Wellenzahlen in den experimentellen IR-Spektren wieder finden.

### 3.4.4.3 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR

Die wichtigsten Informationen zur Strukturaufklärung von Schichtsilicaten werden von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren geliefert, da die unterschiedlichen Umgebungen der Siliciumatome in der Tetraederschicht charakteristische und relativ gut voneinander unterscheidbare Signale im Festkörper-MAS-NMR geben. Abbildung 33 verdeutlicht die strukturell möglichen verschiedenen  $Q^n$ -Nomenklaturen der Si-Atome der Schichtsilicate. Dabei steht das „n“ in der Nomenklatur für die Anzahl direkt angrenzender  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder.

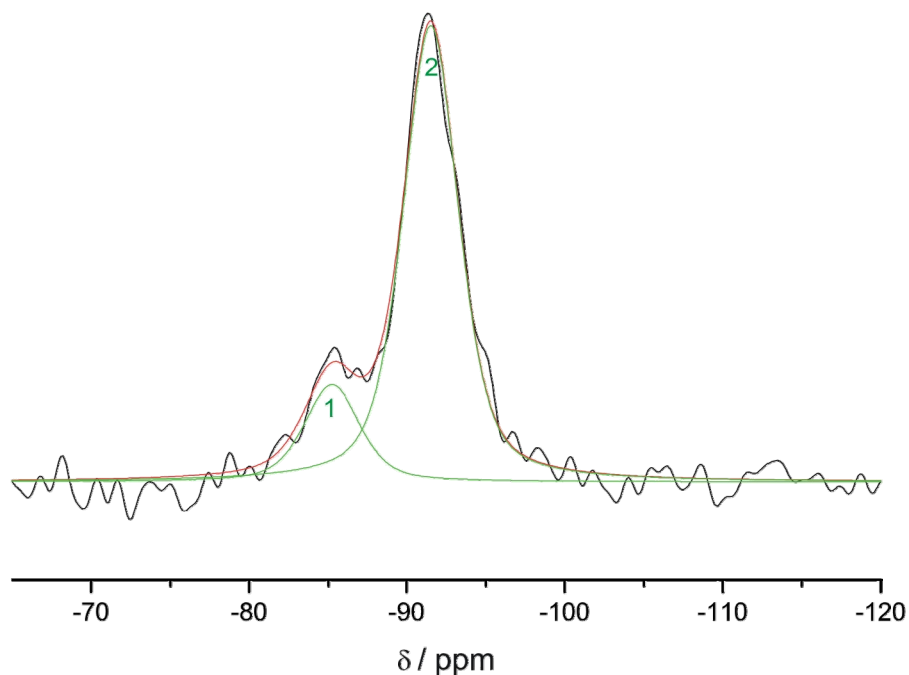


**Abbildung 33:**  $Q^n$ -Nomenklatur der unterschiedlichen Silicium-Umgebungen in Schichtsilicaten.

Die wichtigsten Bereiche in 2:1-Schichtsilicaten sind die Defektstellen an den Kanten  $Q^2(X)$  (Si-Atome, die nur 2 benachbarten Tetraedern und 2 F- bzw. OH-Gruppen aufweisen), sowie die  $Q^3$ -Bereich  $Q^3(3M)$  (Si-Atome mit drei benachbarten Si-Tetraedern und einer  $OM_3^{[6]}$ -Gruppierung), typisch für die strukturelle Tetraederschicht. Außerdem zeigen die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von säurebehandelten Schichtsilicaten zusätzlich noch Signale in den  $Q^4$ -Bereichen mit vier benachbarten Si-Tetraedern, was typisch für amorphe Kieselsäure ist.

Bei Schichtsilicaten in denen Siliciumatome der Tetraederschicht durch Aluminium substituiert sind, wie z.B. bei dem natürlichen Montmorillonit, werden die Signale der verschiedenen Bereiche um ca. 5 - 7 ppm pro Al-Atom Tieffeld verschoben.

Im Folgenden werden die Spektren des synthetischen Na-Hectorits diskutiert, da dessen Zusammensetzung und die Struktur gut untersucht und bekannt ist.<sup>[68,69]</sup> Aus diesem Grund ist die Zuordnung der einzelnen Signale einfacher und vor allem auch exakter möglich, als bei natürlichem Montmorillonit.



**Abbildung 34:** Kurvenfit des  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR von Na-Hectorit.

Abbildung 34 zeigt den Kurvenfit des  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrums von calciniertem synthetischem Na-Hectorit der bei 250 °C im Wirbelbettofen getrocknet wurde (Tabelle 9).

**Tabelle 9:** Daten der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale von calciniertem Na-Hectorit (Abbildung 34) durch Kurvenfit.

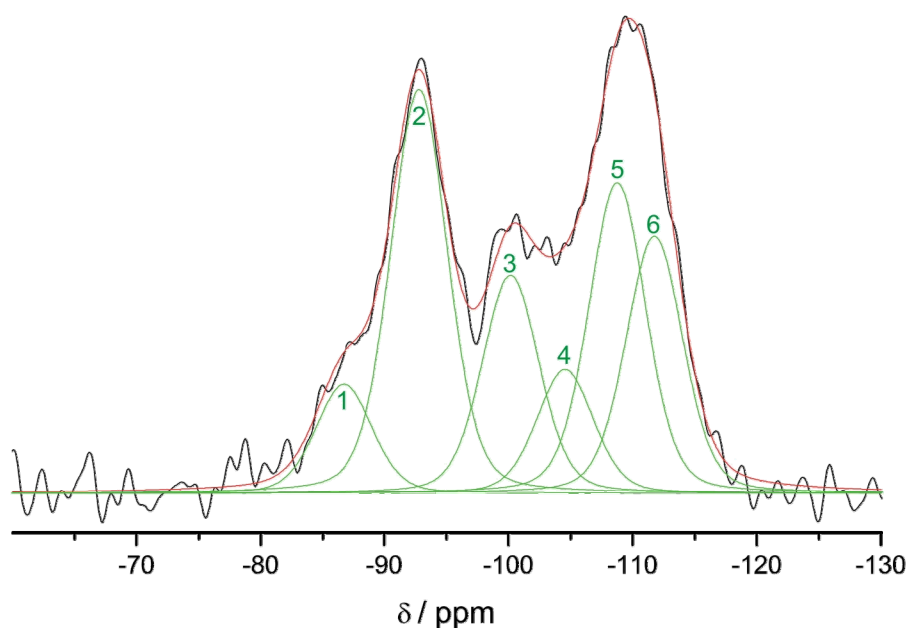
Na-Hectorit, calciniert				
Peak Nr.	$Q^n$	$x_c$	A	I [%]
1	$Q^2$	-85,3 ( $\pm 0,1$ )	5383 ( $\pm 572$ )	17,6 ( $\pm 1,9$ )
2	$Q^3$	-91,5 ( $\pm 0,1$ )	25204 ( $\pm 576$ )	82,4 ( $\pm 1,9$ )

In dem calcinierten synthetischen Na-Hectorit können zwei unterschiedliche Peaks durch Kurvenfit identifiziert werden (Abbildung 34, Tabelle 9). Der Hauptanteil des Signals wird von dem für das Schichtsilicat charakteristischen  $Q^3$ -Peak (-91,5 ppm) gebildet, der von den Si-Atomen der strukturellen Tetraederschichten herrührt.<sup>[92]</sup>

Zudem kann ein zweiter Peak angefitet werden mit einem Anteil von 17,6 % ( $\pm 1,9$ ), der als typischer  $Q^2$ -Peak (-85,3 ppm) auch in dem  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum, entsprechend der FTIR-Analyse (Kapitel 3.4.3) und dem  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum (Kapitel 3.4.4.2), die Anwesenheit von Kantendefektstellen bestätigt. Da es sich bei dem Na-Hectorit um ein synthetisch hergestelltes Silicat handelt, ist eine Deutung dieses Signals als Beitrag von Verunreinigungen, entsprechend dem natürlichen Montmorillonit,<sup>[59]</sup> nicht möglich.

Durch die Einwirkung der Säure sind eindeutige Veränderungen in den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren zu vermerken. Säurebehandelte Silicate weisen einheitlich neue Peaks auf, von -100 ppm bis -112 ppm, welche den vierfach tetraedrisch koordinierten Si-Atomen  $Q^4$  in den neu entstandenen kondensierten Bereichen zuzuordnen sind (Abbildung 35, Tabelle 10).





**Abbildung 35:** Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR von säurebehandeltem Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT).

Der Angriff der Säure hat ein Auflösen der Oktaederschicht von den Rändern her zur Folge, wodurch die zuvor strukturellen  $\text{Q}^3$ -Einheiten des Na-Hectorits (-91,5 ppm, Abbildung 34) die jetzt in den ausgefransten Rändern (tangling Tetraederschicht) des Silicats zu finden sind, eine Verschiebung zu höherem Feld hin erfahren.

In dem  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum können nach der Säureaktivierung demzufolge zwei neue  $\text{Q}^3$ -Signale bei -100,1 ppm und -104,6 ppm detektiert werden (Abbildung 35, Tabelle 10). Die chemischen Verschiebungen dieser Peaks sind charakteristisch für Si-Atome mit Hydroxidgruppen  $\text{Q}^3(\text{OH})$  und finden sich in vielen säureaktivierten Schichtsilicaten und in amorphen Kieselsäuren wieder. Sie stehen für Defektstellen in der Silicatstruktur oder für Defektstellen in der gebildeten amorphen Kieselsäure.<sup>[24,93,94]</sup>

Der Hauptanteil der neu entstandenen  $\text{Q}^3(\text{OH})$ -Einheiten in der tangling Tetraederschicht kondensiert zu amorpher Kieselsäure, deren Existenz wird in dem  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von dem breiten  $\text{Q}^4$ -Signal bestätigt, das mit zwei Peaks bei -108,8 ppm und -111,9 ppm angepasst werden kann.

**Tabelle 10:** Daten der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit (Abbildung 35) durch Kurvenfit.

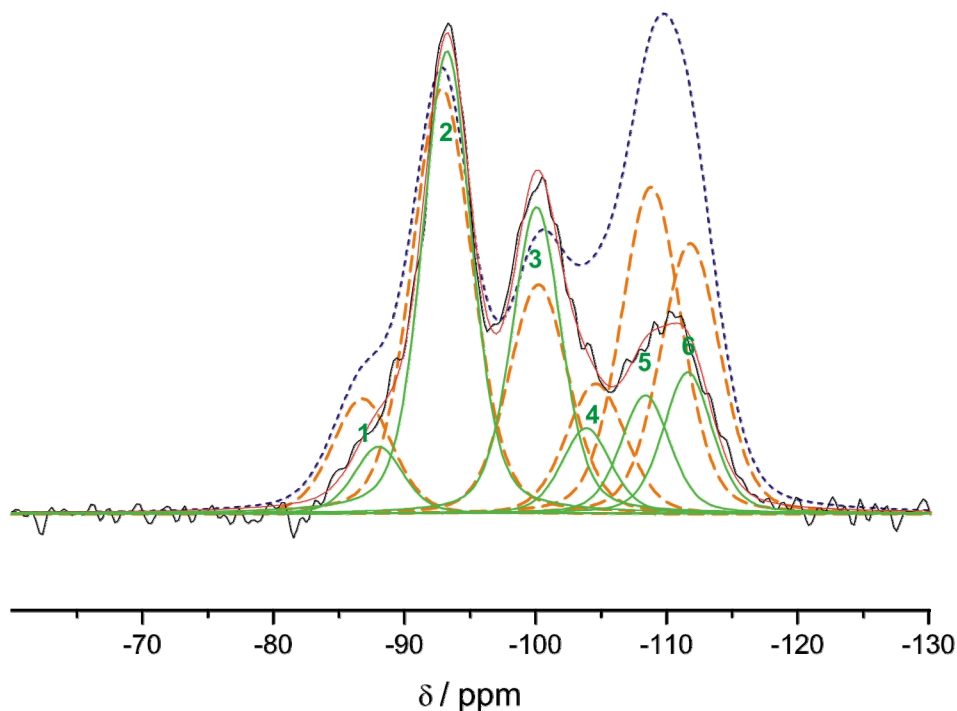
<b>Na-Hectorit, säurebehandelt, calciniert</b>				
<b>Peak Nr.</b>	<b>Q<sup>n</sup></b>	<b>x<sub>c</sub></b>	<b>A</b>	<b>I [%]</b>
1	Q <sup>2</sup>	-86,7 (±0,1)	4325 (±120)	7,6 (±0,2)
2	Q <sup>3</sup>	-92,8 (±0,03)	16130 (±120)	28,3 (±0,2)
3	Q <sup>3</sup>	-100,1 (±0,1)	8820 (±278)	15,5 (±0,5)
4	Q <sup>3</sup>	-104,6 (±0,3)	5130 (±360)	9,0 (±0,6)
5	Q <sup>4</sup>	-108,8 (±0,2)	12745 (±655)	22,3 (±1,1)
6	Q <sup>4</sup>	-111,9 (±0,2)	9890 (±940)	17,3 (±1,6)

Mit Hilfe eines CP-MAS-NMR-Spektrums (Kontaktzeit: 3 ms) des getrockneten säureaktivierten Na-Hectorits werden die Signale von Si-Atomen, die OH-Gruppen tragen oder an Wasserstoffbrücken beteiligt sind, verstärkt dargestellt. In Abbildung 36 ist der Kurvenfit des  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrums hinterlegt mit dem Kurvenfit des  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrums dargestellt.

Der Vergleich zeigt eine recht gute Übereinstimmung der angefitteten Peaks der zwei Spektren. Die Signale bei -92,8 ppm, -100,1 ppm und -104,6 ppm besitzen auch im CP-MAS-NMR-Spektrum eine sehr hohe Intensität, aus diesem Grund kann ihnen eindeutig eine direkte Wechselwirkung mit Protonen zugeschrieben werden.

Das Signal der strukturellen Q<sup>3</sup>-Einheiten liegt bei einer chemischen Verschiebung von -92,9 ppm dieses Signal gewinnt Intensität durch Zwischenschichtwasser und ist auch im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum das vorherrschende Signal. Genauso verhält

es sich mit denen durch die Säurebehandlung neu entstandenen Signale bei -100,1 ppm und -104,6 ppm, die auch im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum noch eine relativ große Intensität aufweisen und demzufolge als  $\text{Q}^3(\text{OH})$ -Signale der Defektstellen der Silicatstruktur, in der tangling Tetraederschicht, sowie in der amorphen Kieselsäure identifiziert werden können.



**Abbildung 36:** Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit, hinterlegt von Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR (blau, orange, gestrichelt).

Obwohl keine OH-Gruppen an  $\text{Q}^4$ -Si-Atomen vorhanden sind, werden diese im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum trotzdem, wenn auch intensitätsschwach, dargestellt. Das liegt daran, dass auch Wechselwirkungen von Si-Atomen mit weiter entfernten Protonen detektiert werden.

### **3.5 Charakterisierung des heterogenen Cokatalysatorsystems von Na-Hectorit x=0,5 mit TIBA**

Homogene Metallocen-Cokatalysator-Systeme für die Olefinpolymerisation besitzen einige Nachteile. Aus diesem Grund wird eine Heterogenisierung der Systeme angestrebt. Heterogene Katalysatorsysteme sind nicht nur toleranter gegenüber höheren Temperaturen, es wird auch das unerwünschte Reaktorfouling verhindert, wodurch kosten- und zeitintensive Reinigungsarbeiten am Reaktor entfallen. Ein weiterer wirtschaftlicher Aspekt liegt im Ersatz des teuren und kompliziert zu handhabenden Cokatalysators MAO (Methylalumoxan) durch einfache Aluminiumalkyle, die dazu noch in sehr viel niedrigeren Verhältnissen Cokatalysator/Metallocen ( $\leq 10^3$ ) zugegeben werden müssen.

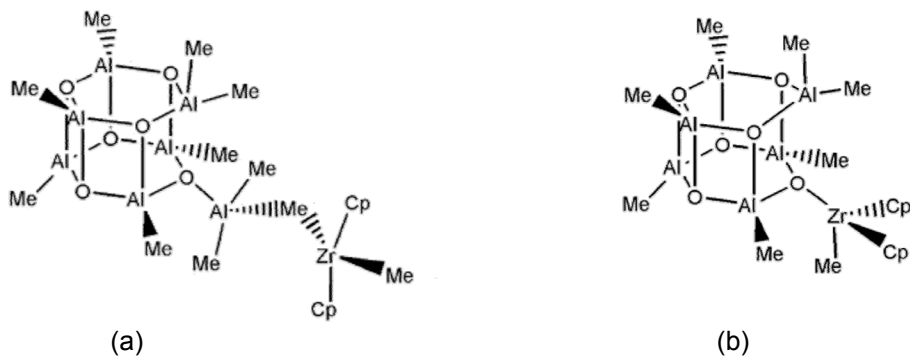
Durch eine Heterogenisierung wird außerdem eine gute Anbindung der Schichtsilicate an das Polymer erreicht, was zu eigenschaftsverbesserten Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen führt.

In der vorliegenden Arbeit wird das Aluminiumalkyl, Triisobutylaluminium (TIBA), auf dem mit Säure aktivierten Na-Hectorit durch Reaktion bei Raumtemperatur in Toluol immobilisiert (Abbildung 11, S. 20).

*Wirth* postuliert in ihrer Arbeit eine durch chemische Anbindung des Aluminiumalkyls an das Schichtsilicat immobilisierte Aluminiumspezies, die in den Zwischenschicht-nahen Randzonen der Silicatkrystallite lokalisiert ist (Abbildung 11, S. 20).<sup>[59]</sup> Analog zu einer Aktivierung des Metallocens in homogener Lösung wird der Präkatalysator alkyliert und nach Abstraktion einer Cl- bzw. Me-Gruppe bildet sich das aktive Ionenpaar. Wobei die kationische Metallocenspezies über elektrostatische Wechselwirkungen frei beweglich an den anionischen, immobilisierten Cokatalysator gebunden ist (Abbildung 11, S. 20).

Die Aktivierungseigenschaften des heterogenen immobilisierten Cokatalysators auf Schichtsilicaten sind mit denen von MAO zu vergleichen. Aktuelle Studien

beschreiben für Methylalumoxan eine  $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$ -Käfigstruktur, die am Rand ein Trimethylaluminium  $\text{AlMe}_3$  koordiniert zum Metallocen besitzt. Daneben existiert eine stabilere „schlafende“ Spezies, bei der das Metallatom des Metallocens über ein Sauerstoffatom an den Käfig gebunden und somit inaktiv ist. Dies ist auch eine Erklärung für den Überschuss an MAO der für die Polymerisation benötigt wird (Abbildung 37).<sup>[38]</sup>

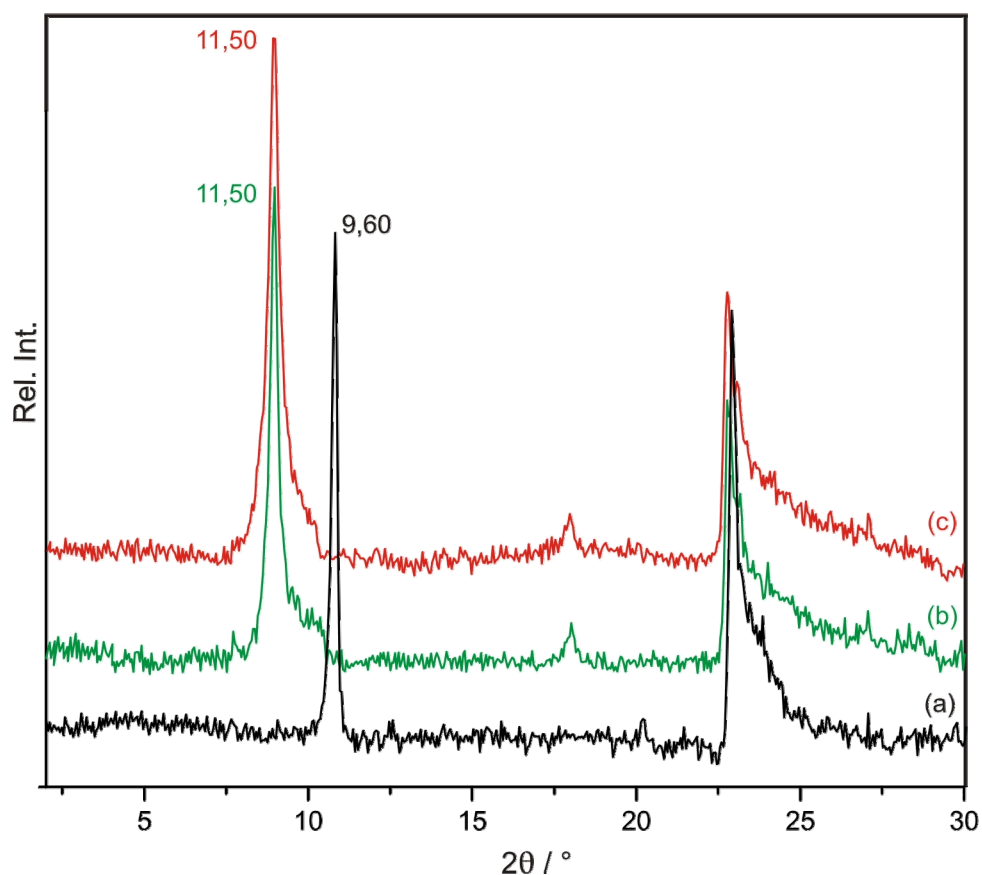


**Abbildung 37:** Postulierte aktive (a) und „schlafende“ (b) Spezies des Katalysatorsystems MAO /  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ .

Im Folgenden wird die Struktur und die Art der Anbindung des Cokatalysators TIBA an den säureaktivierten Na-Hectorit mit Hilfe von unterschiedlichen analytischen Messmethoden untersucht.

### 3.5.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchung

Um den Einfluss der TIBA-Belegung auf den Schichtabstand des säureaktivierten Na-Hectorits zu untersuchen wurden die Pulverdiffraktogramme von calciniertem säurebehandeltem Na-Hectorit (b) und säurebehandeltem mit TIBA-belegtem Na-Hectorit (c) aufgenommen und in Abbildung 38 mit dem Diffraktogramm von unbehandeltem Na-Hectorit (a) verglichen.



**Abbildung 38:** Pulverdiagramme von Na-Hectorit (calciniert) (a), calciniertem säurebehandeltem Na-Hectorit (b) und säurebehandeltem mit TIBA-belegtem Na-Hectorit (3h, 1M HCl, RT) (c).

Es fällt auf, dass nach der Reaktion mit Triisobutylaluminium keine signifikante Änderung im Vergleich zu der Pulveraufnahme von calciniertem säurebehandeltem Na-Hectorit zu verzeichnen ist (Abbildung 38). Der Schichtabstand, der sich durch den 001-Reflex ergibt, beträgt in beiden Materialien 11,50 Å, die Peakform und die Peakbreite in den Diffraktogrammen sind vergleichbar.

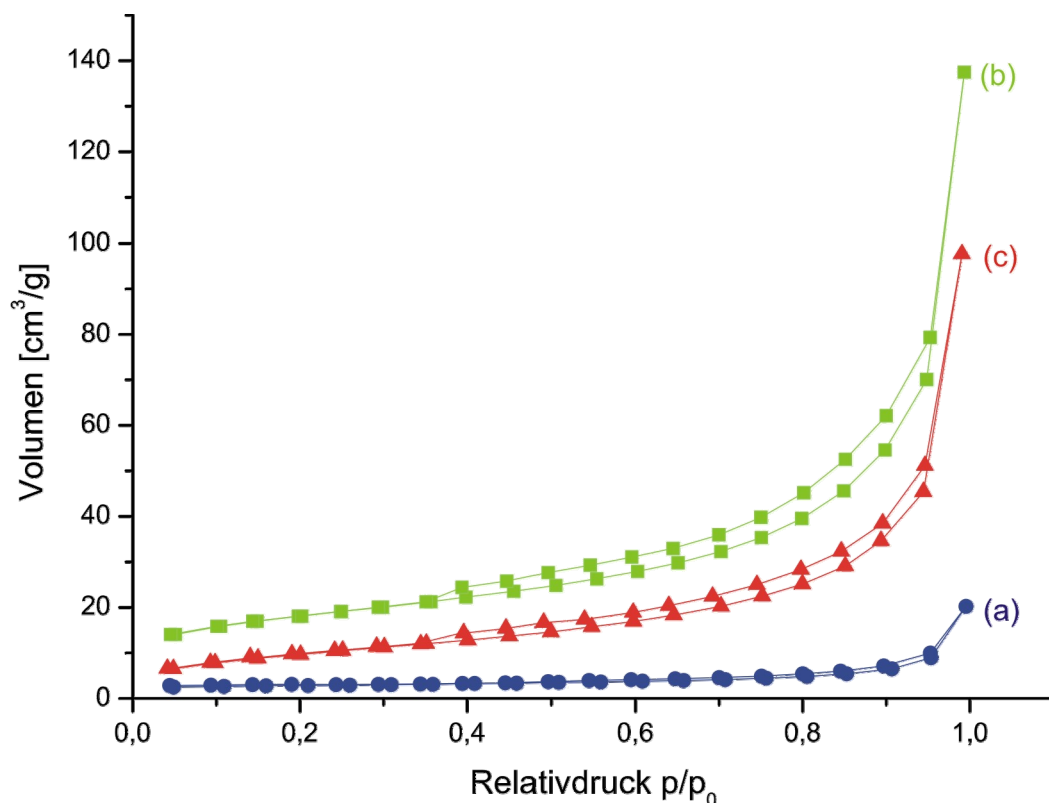
Daraus ist ersichtlich, dass weder durch Calcinieren bei 250 °C im Wirbelbettöfen, noch durch Zugabe von TIBA, das heftig mit dem Zwischenschichtwasser reagiert, eine vollständige Trocknung des säurebehandelten Na-Hectorits erfolgen kann, da immer noch der Wechsellagerungspeak bei 11,50 Å detektiert wird, der von Monohydratschichten (Protonen und Magnesium, ca. 14 Å) und kollabierten Schichten (Natrium, 9,60 Å) herrührt.

In den Pulveraufnahmen tritt weder ein weiterer Peak auf, noch erfolgt eine Verschiebung des 001-Reflexes, was gegen eine neue, durch die TIBA-Behandlung entstandene Spezies in einzelnen Zwischenschichträumen spricht.

Die Belegung mit TIBA findet demzufolge wahrscheinlich nicht im Zwischenschichtraum der Silicate statt, sondern tatsächlich in den Randbereichen, da ansonsten die Lage des 001-Reflexes im Vergleich zum säurebehandelten Material unterschiedlich sein müsste, oder ein weiterer Reflex zu detektieren wäre, der den Abstand der Schichten mit TIBA im Zwischenschichtraum widerspiegelt. Diese Beobachtung spricht auch gegen die Bildung von aktiven TIBAO-Clustern<sup>[95]</sup> von Triisobutylaluminium mit Wassermolekülen im Zwischenschichtraum, da hier ebenfalls oben genannte Phänomene auftreten müssten.

### 3.5.2 N<sub>2</sub>-Physisorption

Bei der Oberflächenbestimmung der mit TIBA belegten Probe mit N<sub>2</sub>-Physisorption zeigt sich im Vergleich zu säurebehandeltem Na-Hectorit kein nennenswerter Unterschied im Verlauf der Adsorptionsisotherme (Abbildung 39).



**Abbildung 39:** N<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme von: (a) Na-Hectorit (●),  $S_{\text{BET}}=4,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (b) Na-Hectorit, säurebehandelt (■),  $S_{\text{BET}}=64,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ; (c) Na-Hectorit, säurebehandelt, belegt mit TIBA (▲),  $S_{\text{BET}} = 43,8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Belegung des säurebehandelten Na-Hectorits mit TIBA hat bedingt durch den Anteil des Aluminiumalkyls eine Massenänderung der Probe zur Folge, die in die folgenden Oberflächen- und Porenvolumenberechnungen miteinbezogen wird. Mit Hilfe von ICP-OES-Messungen an dem mit TIBA belegten Schichtsilicat wird der Gewichtsanteil des Aluminiumalkyls mit  $2,1 \text{ mmol/g(Hectorit)}$  ( $M(\text{Al}^i\text{Bu}) = 84 \text{ g/mol}$ ) berechnet, was  $17,6 \text{ Gew.-%}$  der Probe entspricht.



Die Isotherme des mit TIBA-belegten Materials liegt oberhalb der von synthetischem Na-Hectorit und unterhalb der von säurebehandeltem Na-Hectorit; die spezifische Oberfläche des mit TIBA belegten Hectorits beträgt  $36,1 \text{ m}^2/\text{g}$  und ist demnach um 42,6 % kleiner als die der säureaktivierten Probe. Unter Einbeziehen der Massenänderung des Materials in die Oberflächenberechnung, ergibt sich die spezifische Oberfläche zu  $43,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , was demnach nur einer Verringerung um 31,9 % entspricht (Abbildung 39, Tabelle 11).

Ebenso ist durch die Reaktion mit TIBA ein Abfall im Gesamtporenvolumen von  $0,213 \text{ cm}^3/\text{g}$  auf  $0,183 \text{ cm}^3/\text{g}$  ( $0,151 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ohne Massenänderung durch TIBA) zu verzeichnen (Tabelle 11, in Klammern jeweils die Werte ohne Einbeziehung der Massenänderung durch TIBA).

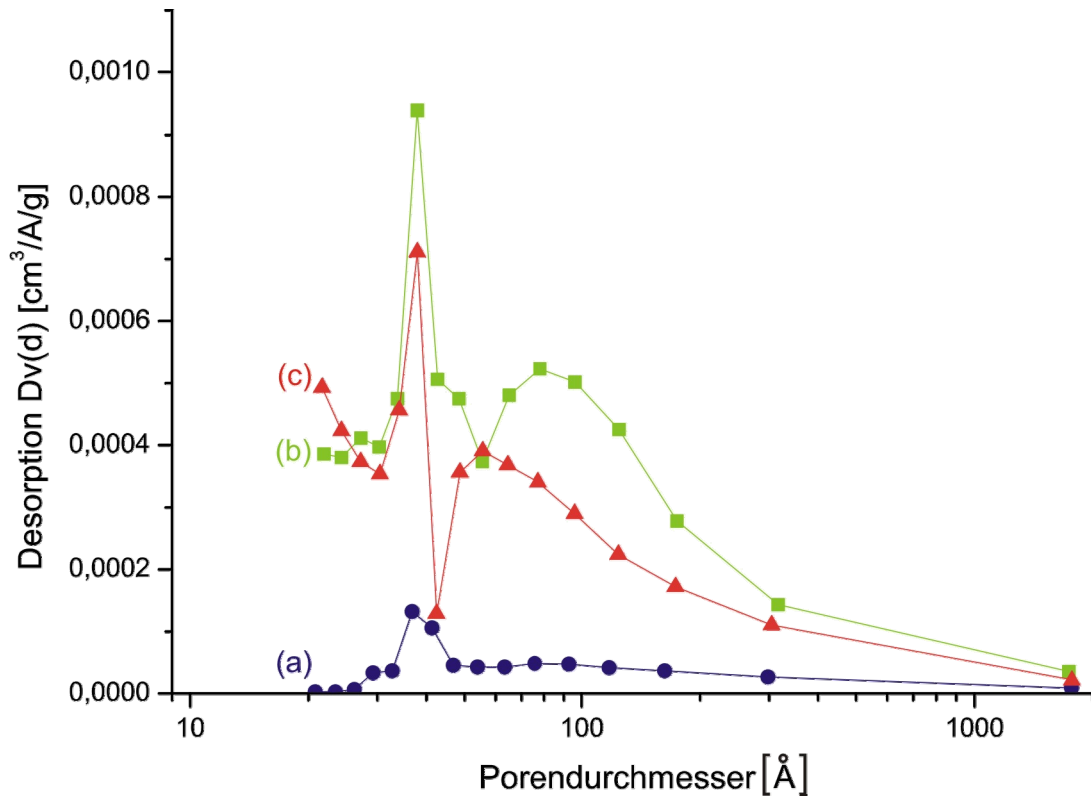
**Tabelle 11:** Physisorptionsdaten von unbehandeltem, säureaktiviertem und von mit TIBA-belegtem Na-Hectorit.

Messung der Adsorptionsisotherme mit  $\text{N}_2$  bei 77,35 K, Porenanalyse mit BJH-Desorption;  $S_{\text{BET}}$ : spezifische Oberfläche,  $V_{\text{P}}$ : Gesamtporenvolumen,  $D_{\text{P}}$ : mittlerer Porendurchmesser.

	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$V_{\text{P}}$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$D_{\text{P}}$ [Å]
<b>Na-Hectorit</b>	4,91	0,029	239,8
<b>Na-Hectorit, säurebehandelt, TIBA</b>	43,81 (36,10)*	0,183 (0,151)*	167,6
<b>Na-Hectorit, säurebehandelt</b>	64,04	0,213	132,8

\* Daten ohne Einbeziehung des Gewichtsanteils an Triisobutylaluminium.

Bei der Porengrößenverteilung ist deutlich zu erkennen, dass das Porenvolumen in dem Bereich größer  $40 \text{ Å}$  stark abnimmt (Abbildung 40). Dies kann auf die Belegung der Keilporen (Bereich:  $> 40 \text{ Å}$ ) durch das Aluminiumalkyl zurückgeführt werden. Das Maximum der Porengrößenverteilung verschiebt sich von ca.  $80 \text{ Å}$  zu kleineren Porendurchmessern ( $55 \text{ Å}$ ), ist jedoch in der Intensität vermindert.



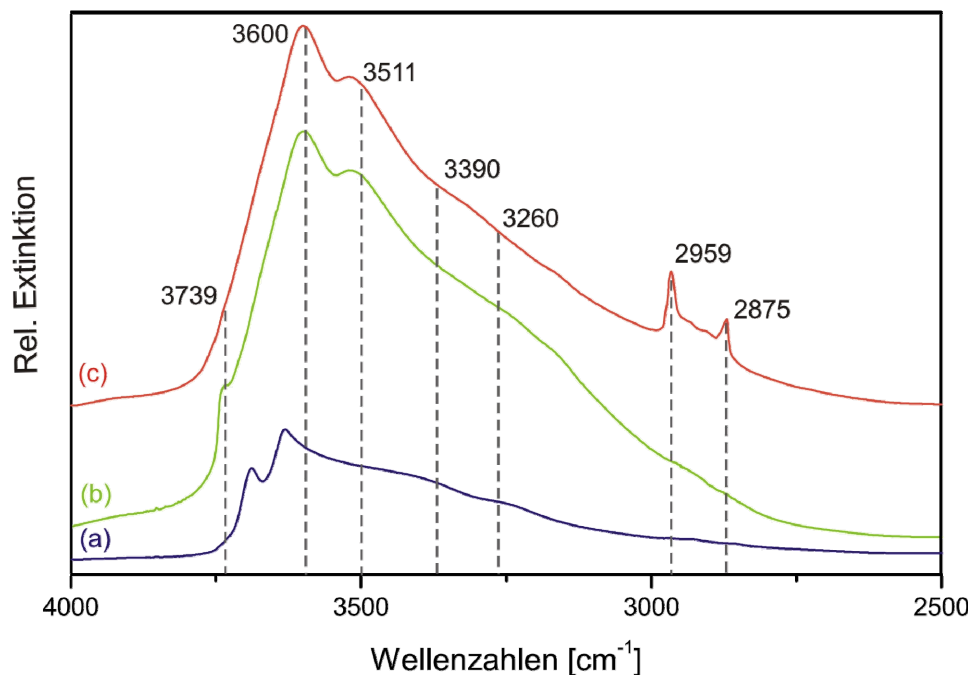
**Abbildung 40:** Porengrößenverteilung von: (a) Na-Hectorit (●); (b) Na-Hectorit, säurebehandelt (■); (c) Na-Hectorit, säurebehandelt, belegt mit TIBA (▲).

Der Anteil an Poren mit geringem Durchmesser ist bei dem mit TIBA belegten Material größer als bei dem säurebehandelten Hectorit. Diese zusätzlichen Poren können durch Wechselwirkungen des Aluminiumalkyls mit der tangling Tetraederschicht der säureangegriffenen Silicatstruktur entstanden sein.

### 3.5.3 FTIR-spektrometrische Untersuchung

Auch von den mit Triisobutylaluminium behandelten Na-Hectorit-Proben werden DRIFT- und Transmissions-IR-Spektren aufgenommen, um weitere Hinweise über die Anbindung des Aluminiumalkyls an die Oberfläche des Schichtsilicats zu erhalten.

Die neu hinzugekommene Streckschwingungsbande im Wellenzahlenbereich  $2960\text{ cm}^{-1}$  bis  $2850\text{ cm}^{-1}$ , sowohl bei dem DRIFT- (Abbildung 41) als auch dem Transmissionsspektrum (Abbildung 42) des belegten Materials, ist charakteristisch für CH-Gruppen, was die Existenz von Alkylgruppen im Schichtsilicat auf Grund der Reaktion mit TIBA beweist.

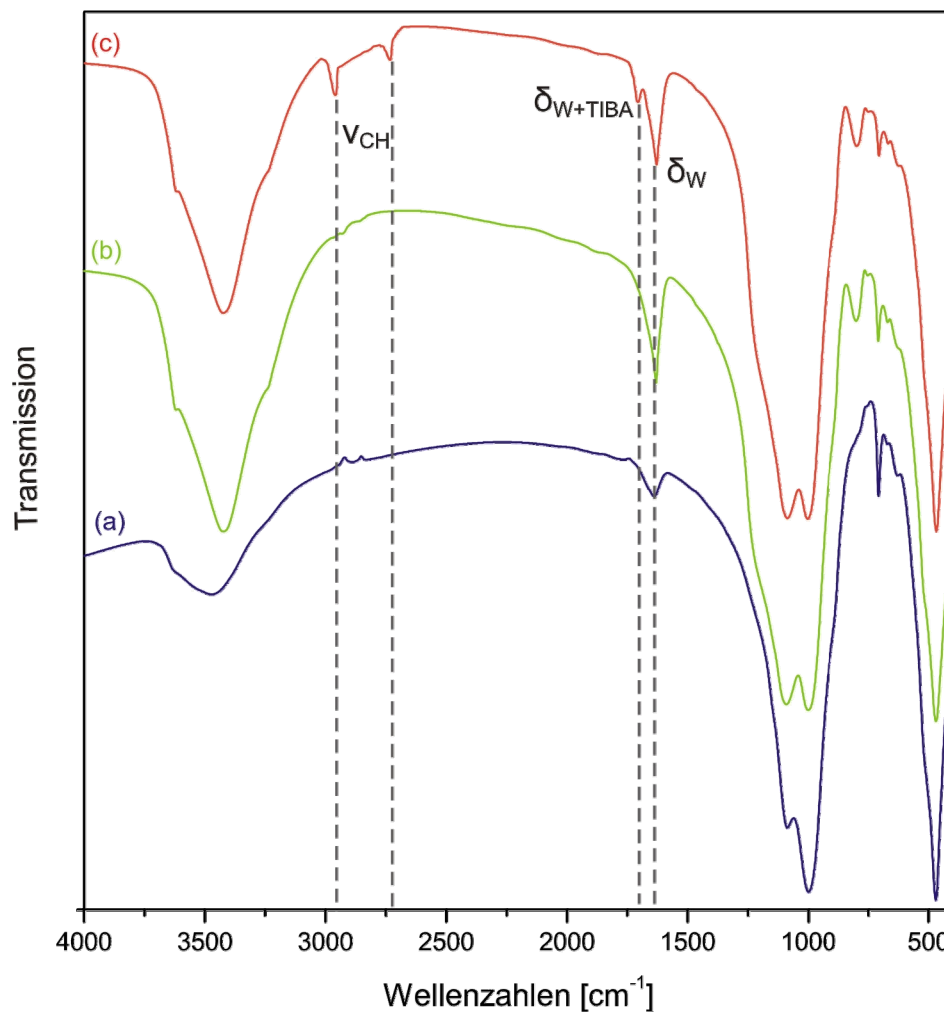


**Abbildung 41:** OH-Streckschwingungsbereich der DRIFT-Spektren von Na-Hectorit (a), und Na-Hectorit säurebehandelt (b) und Na-Hectorit säurebehandelt mit TIBA (c).

Auffällig ist, dass durch die Belegung mit TIBA die durch die Säurebehandlung entstandenen charakteristischen Schwingungsbande für isolierte SiOH-Gruppen bei  $3739\text{ cm}^{-1}$  verschwindet. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Aluminiumalkyl mit den freien, in der tangling Tetraederschicht lokalisierten Defekt-SiOH-Gruppen reagiert.

Ein ähnliches Phänomen ist auch bei FTIR-Spektren von Montmorillonit K10 mit TIBA<sup>[59]</sup> und bei modifizierten Silicagel MCM-41 mit Trimethylaluminium<sup>[96-98]</sup> zu beobachten.

In dem Transmissionsspektrum (Abbildung 42) der mit Aluminiumalkyl belegten Na-Hectorit-Probe sind ebenfalls die typischen CH-Streckschwingungsbanden der Alkylgruppen unterhalb 3000 cm<sup>-1</sup> zu finden.



**Abbildung 42:** Transmissionsspektrum von Na-Hectorit (a), säurebehandeltem Na-Hectorit (b) und Na-Hectorit säurebehandelt belegt mit TIBA (c).

Des Weiteren wird ein zusätzliches Signal bei 1702 cm<sup>-1</sup> zur bekannten Wasserdeformationsschwingung  $\delta_W$  bei 1630 cm<sup>-1</sup> detektiert. An Metalle koordinierte H<sub>2</sub>O-Moleküle mit klassischen Wasserstoffbrückenbindungen zum Anion sind

typischer Weise in Wellenzahlenbereichen von  $1620 - 1650 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Bilden die an Metallatome koordinierten Wassermoleküle Wasserstoffbrücken zu benachbartem Wasser, sind die Signale bei  $1650 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  zu detektieren.<sup>[99]</sup> Die Deformationsschwingung  $\delta_{W+TIBA}$  bei  $1702 \text{ cm}^{-1}$  kann auf Grund dieser Erkenntnisse Wassermolekülen zugeordnet werden, die an das Aluminium des TIBA's koordiniert sind und Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Wassermolekülen ausbilden. Es lässt sich jedoch nicht genau feststellen, ob die Deformationsschwingung  $\delta_{W+TIBA}$  tatsächlich diesen Wassermolekülen zuzuordnen ist, die an das auf der Oberfläche fixierten Aluminiummalkyl koordiniert sind, oder ob es nicht von Aluminiumoxihydroxiden hervorgerufen wird, die durch Reaktion des Triisobutylaluminiums mit freien Zwischenschichtwasser entstanden sind.

Es deutet jedoch alles darauf hin, dass sowohl das Verschwinden der charakteristischen Schwingungsbande für isolierte SiOH-Gruppen bei  $3739 \text{ cm}^{-1}$  als auch die neu entstandenen charakteristischen Banden der CH-Gruppen für eine Anbindung des Aluminiummalkyls an das Schichtsilicat spricht.

### **3.5.4 Festkörper-MAS-NMR-Untersuchung**

Einerseits hat die Reaktion mit TIBA strukturelle Veränderungen an den Siliciumatomen und Protonen zu Folge, die mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Analyse untersucht werden. Andererseits können auch die in das Schichtsilicat eingebrachten Aluminiumatome und deren Umgebung im Festkörper mit  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR analysiert werden.

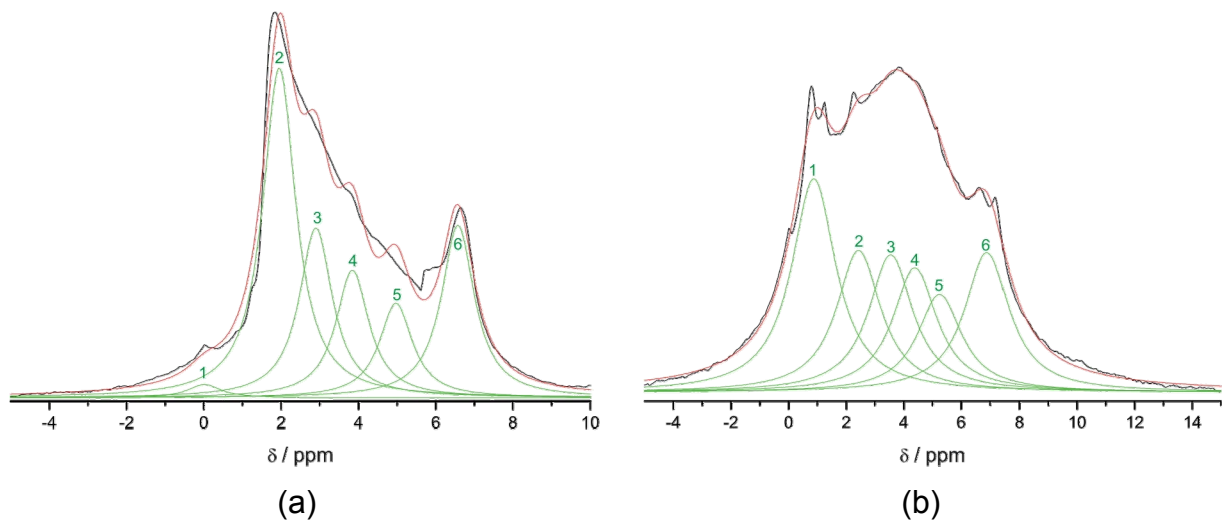
#### **3.5.4.1 $^1\text{H}$ -MAS-NMR**

Der Vergleich der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von säurebehandeltem Na-Hectorit und mit TIBA belegtem Na-Hectorit (Abbildung 43) zeigt, dass der zuvor dominierende Peak bei  $\delta = 1,9$  ppm stark an Intensität verliert. Dieses Signal ist den isolierten SiOH-Gruppen und Wasserstoffbrücken SiOH zugeordnet worden (Kapitel: 3.4.4.2). Im Gegensatz dazu ist das gesamte Signal jetzt breiter und der Bereich kleiner 1 ppm nimmt stark an Intensität zu (siehe S. 85); das ist charakteristisch für Protonen aus den Isobutylgruppen des TIBA's am Aluminium (1,0 ppm ( $-(\text{CH}_3)_2$ ), 2,0 ppm ( $-\text{CH}-$ ) und 0,1-0,2 ppm ( $\text{Al}-\text{CH}_2$ )).<sup>[100]</sup>

Anhand der Analyse der  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren kann zwar keine eindeutige Aussage über die Anbindung des TIBA's an den säureaktivierten Na-Hectorit und dessen resultierende Struktur gemacht werden. Die neu entstandenen Peaks bestätigen jedoch die Existenz von Alkylgruppen auf dem Silicat, entsprechend den Ergebnissen der FTIR-spektrometrischen Analyse (Kapitel: 3.5.3). Der Rückgang der Protonen, die für isolierte SiOH-Gruppen typisch sind (ca. 2 ppm), zeigt außerdem, dass eine Anbindung wahrscheinlich in diesem Bereich stattgefunden hat.

Im Vergleich zu Untersuchungen von *Hunger et al.* an MCM-41, nach der Reaktion mit  $\text{AlCl}_3$ , können entsprechende Peaks auch in dem mit TIBA-belegten säurebehandelten Na-Hectorit detektiert werden. Zum einen die charakteristischen Signale für freie Hydroxylgruppen gebunden an Aluminium bei 0,9 ppm und 3,0 ppm, und zum anderen ein Peak für die stark acide  $\equiv\text{SiO}(\text{H})\text{Al}\equiv$ -Gruppierung ( $\text{Al}^{[4]}$ ) bei

6,0 ppm.<sup>[101]</sup> Eine exakte Zuordnung zu diesen Gruppierungen ist auf Grund der Vielzahl der unterschiedlichen Signale bei diesem Material jedoch nicht möglich.



**Abbildung 43:** Vergleich des Kurvenfit <sup>1</sup>H-MAS-NMR von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT) (a) mit dem von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT), mit TIBA belegt (b).

**Tabelle 12:** Vergleich <sup>1</sup>H-NMR-Signale von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit und von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit nach Reaktion mit TIBA durch Kurvenfit.

Na-Hectorit, säurebehandelt				Na-Hectorit, säurebehandelt, TIBA			
Peak Nr.	δ <sub>H</sub>	A	I [%]	Peak Nr.	δ <sub>H</sub>	A	I [%]
1	0,02 (±0,1)	254 (±69)	1,5 (±0,4)	1	0,9 (±0,04)	7373 (±849)	25,0 (±2,9)
2	1,9 (±0,01)	6273 (±253)	36,3 (±1,5)	2	2,4 (±0,2)	4900 (±647)	16,6 (±2,2)
3	3,0 (±0,02)	3238 (±462)	18,7 (±2,7)	3	3,5 (±0,5)	5547 (±335)	18,8 (±1,1)
4	3,8 (±0,02)	2433 (±389)	14,1 (±2,2)	4	4,4 (±0,6)	4300 (±313)	14,6 (±1,1)
5	5,0 (±0,02)	1803 (±197)	10,4 (±1,1)	5	5,2 (±0,5)	2580 (±820)	8,7 (±2,8)
6	6,6 (±0,03)	3286 (±82)	19,0 (±0,5)	6	6,9 (±0,05)	4825 (±861)	16,3 (±2,9)

#### 3.5.4.2 <sup>27</sup>Al-MAS-NMR

Eine weitere hilfreiche Analyse zur Aufklärung der Anbindung des Triisobutylaluminiums an den Na-Hectorit ist die <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektroskopie, da in dem synthetischen Schichtsilicat kein strukturelles Aluminium enthalten ist, sind alle eventuell vorhandenen Peaks auf das Aluminiumalkyl zurückzuführen.

In <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektren treten starke quadrupolare Wechselwirkungen auf, da es sich bei <sup>27</sup>Al um einen Quadrupolkern handelt. Dies führt zu einem zu starken Linienverbreiterungen in den Spektren, zum anderen erschwert eine Überlagerung von Rotationsseitenbanden bei niedrigen Rotationsfrequenzen eine exakte Auswertung der MAS-NMR-Spektren. Des Weiteren ist wegen der Quadrupoleigenschaften von <sup>27</sup>Al keine Integration der Spektren möglich und somit können auch keinerlei Aussagen über die Intensitätsverhältnisse gemacht werden.<sup>[102]</sup>

Um die Zuordnung der Signale im <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektrum zu erleichtern und um auszuschließen, dass freies TIBA oder hydrolysierte MAO-ähnliche TIBAO-Cluster vorliegen, werden zunächst Daten aus unterschiedlichen <sup>27</sup>Al-Lösungs- und <sup>27</sup>Al-Festkörper-MAS-NMR-Untersuchungen aus der Literatur aufgeführt.

Freies ungebundenes, trigonal planares Triisobutylaluminium gibt im <sup>27</sup>Al-Lösungs-NMR-Spektrum einen einzelnen Peak bei 276 ppm. Mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten, wie z.B. Methyl oder Ethyl bilden Trialkylaluminiumverbindungen Oligomere der Zusammensetzung (AlR<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 2, 3, 4).<sup>[103]</sup>

Es besteht außerdem die Möglichkeit, dass Triisobutylaluminium durch teilweise Hydrolyse TIBAO, bildet. In der Literatur finden sich allerdings keine Daten für diese Verbindung. *Simeral et al.* analysieren synthetische MAO-ähnliche Cluster wie [(MeAl)(OMe)]<sub>6</sub> und deren ecken- und kantenverknüpfte Dimere bei denen im <sup>27</sup>Al-MAS-NMR Signale zwischen 60 ppm und 100 ppm detektiert werden.<sup>[104]</sup>



Ganz allgemein ist festzuhalten, dass die chemische Verschiebung der Aluminiumsignale von zwei Bedingungen abhängt. Zum einen von der Anzahl der koordinierten Gruppen, also der Koordinationszahl, je höher die Koordinationszahl am Aluminium ist, umso niedriger wird die chemische Verschiebung. So ist der Peak von dreifach koordiniertem Aluminium ( $\text{Al}^{[3]}$ ) bei ca. 210 – 290 ppm,  $\text{Al}^{[4]}$  bei 50 – 60 ppm,  $\text{Al}^{[5]}$  bei 20 – 40 ppm und bei 6-fach koordiniertem Aluminium  $\text{Al}^{[6]}$  bei ca. 0 ppm zu finden (zutreffend für Oxoliganden).<sup>[103,105-107]</sup>

Zum anderen hat auch die Art der koordinierten Gruppen einen großen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Peaks im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum.<sup>[108]</sup> Wird ein organischer Rest gegen einen anorganischen ausgetauscht, erhält man eine höhere Abschirmung und dadurch eine Verschiebung des Signals zu höherem Feld, um ca. 35 – 40 ppm zu niedrigeren Werten pro Substituent. Somit beeinflusst nicht nur die Anzahl der koordinierten Gruppen die Peaklage in den  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren, sondern auch deren Art.<sup>[103,106]</sup>

In der Literatur finden sich zudem einige  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Untersuchungen über Ziegler-Natta-Cokatalysatorsysteme wie  $\text{AlEt}_{3-n}\text{Cl}_n/\text{MgCl}_2$ .<sup>[106,109]</sup> Bei dem System  $\text{AlCl}_3/\text{MgCl}_2$  werden zwei Peaks detektiert, ein sehr starker bei 85 ppm und ein schwacher bei 5 ppm. *Potapov* definiert für das Signal bei 85 ppm eine monomere  $\text{AlCl}_3$ -Einheit, die auf die Magnesiumchloridoberfläche koordiniert ist, dementsprechend also als eine  $\text{Al}^{[4]}$ -Spezies, die anorganische Gruppen trägt. Das Signal bei 5 ppm wird als 6-fach von Chlor koordiniertes Aluminium interpretiert.

Die Probe  $\text{AlEtCl}_2/\text{MgCl}_2$  weist im Spektrum einen Peak bei 4 ppm auf, was als 6-fach koordinierter Aluminiumkomplex mit fünf Chlorliganden und einer Ethylgruppe definiert wird.

In dem Spektrum von  $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{MgCl}_2$  können drei Linien bei 80 ppm, 38 ppm und 3 ppm detektiert werden. Da Aluminium, das tetraedrisch koordiniert ist und zwei Ethyl-Liganden trägt, bei ca. 120 -140 ppm Signale zeigen würde, handelt es sich demnach hierbei um fünffach koordiniertes Aluminium  $\text{Al}^{[5]}$  mit Ethyl-Gruppen, z.B. aus Dimeren, die auf die Oberfläche des Magnesiumchlorids koordinieren. Die Linie

bei 38 ppm wird  $\text{Al}^{[6]}$ -Ketten der Form  $(\text{AlEt}_2\text{Cl})_n$ , die auf der  $\text{MgCl}_2$ -Oberfläche gebildet werden, zugeschrieben. Der Peak bei 3 ppm charakterisiert *Potapov et al.* als oktaedrisch umgebenes Aluminium mit vier Chloratomen und zwei Ethyl-Gruppen in der ersten Koordinationssphäre.<sup>[106]</sup>

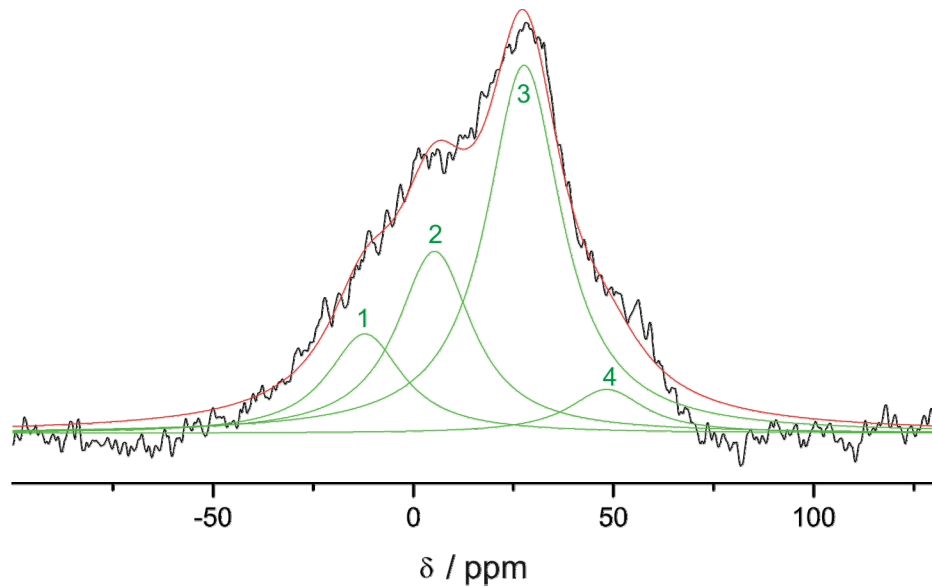
Dass jedoch eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht immer einfach ist, zeigen die Untersuchungen von *McManus et al.*<sup>[105]</sup> an amorphen Alumosilicaten und die von *Childs et al.*<sup>[110]</sup> an nicht kristallinem, hydratisiertem Alumosilicat, sog. Allophan.

*McManus* kommt zu dem Schluss, dass das Signal bei  $\delta = 30$  ppm nicht für eine fünffach koordinierte Aluminiumspezies steht, wie für diese Verschiebung typisch, sondern, dass eher eine vierfach koordinierte Aluminium-Spezies in gestörter Umgebung vorliegt.<sup>[105]</sup>

*Childs* hingegen postuliert für den Peak bei ca. 36 ppm in der Verbindung Allophan ein fünffach koordiniertes  $\text{Al}^{[5]}$ . Allophan besitzt eine ungeordnete 1:1-Schichtstruktur mit gekrümmter Tetraederschicht, an deren äußerer Oberfläche befindet sich eine unvollständige Oktaederschicht. An den Ecken dieser unvollständigen Oktaederschichten ist wiederum das fünffach koordinierte  $\text{Al}^{[5]}$  lokalisiert.<sup>[110]</sup>

Auch *Anwander et al.* finden bei mit  $\text{AlMe}_3$  behandeltem MCM-41 neben zwei starken  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Signalen für vier- und sechsfach koordiniertes Aluminium eine zusätzliche schwache Schulter bei ca. 35 ppm, die als gering vorhandenes  $\text{Al}^{[5]}$  interpretiert wird.<sup>[96]</sup>

Bei dem säurebehandelten Na-Hectorit wird nach der Belegung mit TIBA ein breites Signal im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum (9,4 T; 104,2 MHz) detektiert. Durch Kurvenfit können diesem vier Peaks zugeordnet werden (Abbildung 44). Es lässt sich auf jeden Fall ausschließen, dass freies monomeres TIBA ( $\delta = 276$  ppm) auf der Oberfläche des Na-Hectorits vorliegt. Genauso widerspricht die Lage der Peaks der von *Weiss et al.* postulierten dreifach koordinierten an das Schichtsilicat kovalent gebundenen Struktur,<sup>[60,61]</sup> da diese im  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum Signale bei wesentlich tieferem Feld erzeugen würden ( $\delta > 180$  ppm).



**Abbildung 44:** Kurvenfit  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT), mit TIBA belegt.

Da mehrere unterschiedliche Signale angefitet werden können, ist davon auszugehen, dass sich auch verschiedene Al-Strukturen auf der Schichtsilicatoberfläche gebildet haben. *Wirth* geht in ihrer Arbeit von nur einer Al-Spezies aus, die durch TIBA auf der Oberfläche von Montmorillonit K10 gebildet wird. Bei diesem natürlichen Schichtsilicat mit strukturellem Aluminium in der Tetraederschicht ist es jedoch schwierig die entsprechenden schwachen Peaks bei -12,2 ppm, 5,2 ppm und 48,3 ppm (Tabelle 13)

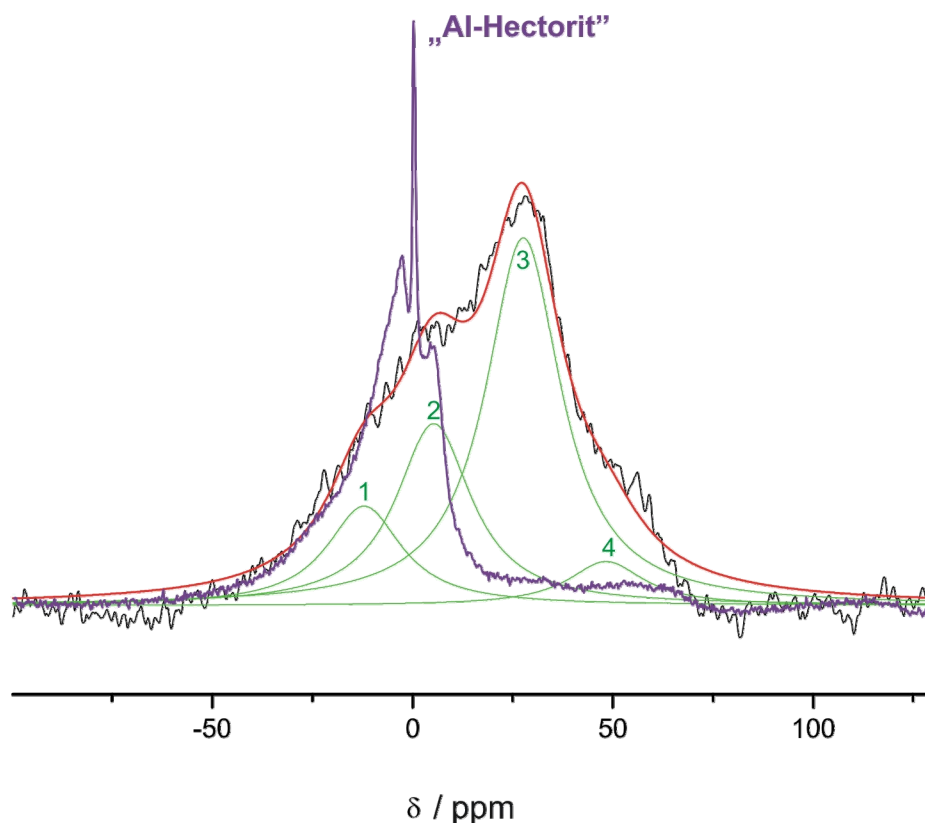
**Tabelle 13:**  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Signale von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit nach Reaktion mit TIBA durch Kurvenfit.

Na-Hectorit, säurebehandelt, calciniert				
Peak Nr.	Al <sup>[n]</sup>	$\delta_{\text{Al}}$	A	I [%]
1	Al <sup>[6]</sup>	-12,2 ( $\pm 0,2$ )	1435 ( $\pm 355$ )	14,3 ( $\pm 3,5$ )
2	Al <sup>[6]</sup>	5,2 ( $\pm 0,6$ )	2626 ( $\pm 280$ )	26,2 ( $\pm 2,8$ )
3	Al <sup>[5]</sup>	27,6 ( $\pm 0,2$ )	5311 ( $\pm 460$ )	53,1 ( $\pm 4,6$ )
4	Al <sup>[5]</sup> /Al <sup>[4]</sup>	48,3 ( $\pm 0,9$ )	635 ( $\pm 130$ )	6,3 ( $\pm 1,3$ )

zu detektieren, da sie unter dem bereits vorhandenen breiten  $^{27}\text{Al}$ -Signal des Montmorillonits K10 liegen.<sup>[59]</sup>

Auf jeden Fall kann unter den verschiedenen Koordinationsverbindungen, die TIBA auf der Oberfläche von säurebehandeltem Na-Hectorit ausbildet, eine fünffach koordinierte Aluminiumspezies wie von *Wirth*<sup>[59]</sup> postuliert mit einem dominierenden Anteil von über 50 % detektiert werden (Tabelle 13).

Eine genaue Festlegung der Koordination der verschiedenen Al-Verbindungen ist nur schwer möglich, da wie beschrieben die Lage der Peaks von verschiedenen Einflüssen beeinflusst wird. Eindeutig ist nur, dass die beiden detektierten Signale bei niedrigen ppm-Werten (-12,2 – 5,2 ppm) einer Al<sup>[6]</sup>-Spezies zuzuschreiben sind, wobei die an das Aluminium koordinierten Gruppen in beiden Fällen unterschiedlich sein müssen.



**Abbildung 45:** Kurvenfit <sup>27</sup>Al-MAS-NMR von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT), mit TIBA belegt, unterlegt mit dem <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektrums von „Al-Hectorit“.

Im Fall des hochfeldverschobenen Peaks bei -12,2 ppm handelt es sich wahrscheinlich um ein 6-fach von Wasser bzw. Hydroxidgruppen koordiniertes Al<sup>[6]</sup>. Signale in ähnlichen Bereichen liefert das <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Spektrum von Na-Hectorit

auf den mehrere Tage eine wässrige Lösung von  $\text{AlCl}_3$  in Wasser eingewirkt hat („Al-Hectorit“). Durch das Lösen von Aluminiumsalzen in Wasser bildet sich zunächst das oktaedrisch gebaute Hexaaquaaluminium-Ion  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  das unter Abgabe von Protonen  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  als schwache Säure wirkt. Als Referenz für die Messung wird ebenfalls das Hexaaquaaluminium-Ion  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  verwendet, und liegt somit definitionsgemäß bei exakt 0 ppm.

Das Spektrum des „Al-Hectorits“ (Abbildung 45) zeigt ein breites Signal. Die Peaks bei sehr hohem Feld stehen für  $\text{Al}^{[6]}$ , das in diesem Fall von Hydroxidgruppen und Wasser umgeben ist. Somit liegt der Schluss nah, dass es sich bei dem Signal mit  $\delta = -12,2$  ppm im Spektrum des mit TIBA belegten Na-Hectorits ebenfalls um solch eine Verbindung handelt, die durch die Reaktion von Triisobutylaluminium mit dem Restzwischenwasser entstanden ist.

Der Peak bei 48,3 ppm kann nicht definitiv zugeordnet werden, es kann sich sowohl um eine fünffach als auch um eine vierfach koordinierte Al-Spezies handeln. Mit einem Anteil von nur 6,3 % an dem Gesamtaluminiumgehalt, spielt diese Verbindung jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Abschließend ist festzustellen, dass auch diese Untersuchungen die Existenz der  $\text{Al}^{[5]}$ -Spezies der Form  $[\equiv\text{SiO}-\text{Al}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{R})(\text{L})]$ , ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OH}$ ), stützen, jedoch eine denkbare vierfach koordinierte Aluminium-Spezies kann auch anhand dieser Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden.

### 3.5.4.3 <sup>29</sup>Si-MAS-NMR

Analog zu der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Untersuchung an Montmorillonit K10, belegt mit TIBA, zeigt sich kein vollständiges Verschwinden der Q<sup>2</sup>- und Q<sup>3</sup>-Signale in dem <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum von mit TIBA belegten säurebehandelten synthetischen Na-Hectorit, wie es von anderen Autoren wie *Scott et al.* und *Hunger et al.* beschrieben wird. So findet beispielsweise *Scott* bei mit Trimethylaluminium behandeltem Silicat nur einen breiten Peak bei -100 ppm, den er als Q<sup>4</sup>(0Al)- und Q<sup>4</sup>(1Al)-Konfiguration identifiziert.<sup>[98]</sup>

Diesen Ergebnissen entspricht auch die Beobachtung von *Hunger*, der nach der Reaktion von Aluminiumtrichlorid mit MCM-41 ein Verschwinden der Q<sup>2</sup>- und Q<sup>3</sup>-Signale und damit sämtlicher OH-Gruppen feststellt; dementsprechend reagieren diese mit dem AlCl<sub>3</sub> zu Q<sup>4</sup>(1Al) (ca. -110 ppm). Das <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Spektrum dieser Materialien stützt diese Annahmen, da in diesen keinerlei Signal auftritt, also somit keinerlei protonen tragenden Si-Atome mehr detektiert werden.<sup>[101]</sup>

Bei der Analyse der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren von mit TIBA belegtem säurebehandeltem Na-Hectorit fällt auf, dass die Beobachtungen dieser Arbeitsgruppen nicht bestätigt werden können, da die Signale im Bereich der OH-Gruppen-tragenden Si-Atome wenigstens teilweise erhalten bleiben.

Die Peakintensität im Bereich der Q<sup>4</sup>(0Al)-Signale (-111,9 ppm und -108,0 ppm), ist nach der Reaktion mit TIBA nahezu unverändert, was auch so zu erwarten ist, da an diesen Siliciumatomen keine Reaktion stattfindet.

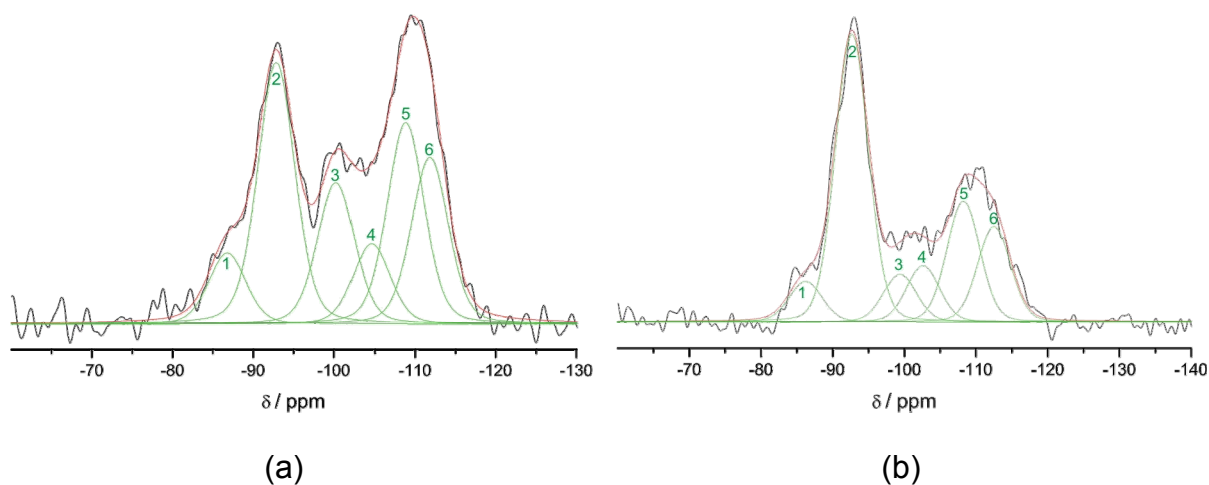
Ebenso ist bei den strukturellen Q<sup>3</sup>-Einheiten der Tetraederschicht bei -92,6 ppm des säurebehandelten mit TIBA belegten Na-Hectorits kein Rückgang in der Intensität zu verzeichnen.

Im Gegensatz dazu ist in dem <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 46 und Tabelle 14, S. 94) deutlich ein starker Abfall des Q<sup>3</sup>(OH)-Signals (-100,1 ppm) zu erkennen. Es handelt sich hierbei um Defektstellen in der gebildeten amorphen

Kieselsäure, also isolierte OH-Gruppen. Auch im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum (Kapitel: 3.5.4.1) und in der FTIR-spektrometrischen Untersuchung (Kapitel: 3.5.3) des mit TIBA-belegten säurebehandelten Na-Hectorits kann beobachtet werden, dass der Anteil der isolierten OH-Gruppen stark abnimmt. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass diese Gruppierungen mit dem TIBA reagieren. Im Zuge dessen ist ebenfalls ein Anstieg des Signals bei -92,6 ppm zu verzeichnen, dies kann als zusätzliches  $\text{Q}^4(1\text{Al})$ -Signal interpretiert werden, das durch die Reaktion des TIBA's mit den OH-Gruppen der tangling Tetraederschicht bzw. der amorphen Kieselsäure entsteht.

Im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 47 und Tabelle 15, S. 95) der säureaktivierten mit TIBA belegten Probe nimmt die relative Intensität der  $\text{Q}^4$ -Signale (-107,9 ppm und -111,8 ppm) ab, während andere Bereiche an Intensität gewinnen. Dazu gehört der Peak der Kantendefektstellen  $\text{Q}^2(\text{OH})$  bei -87,4 ppm. Ebenso verhält es sich mit den Peaks bei -99,3 ppm und -102,8 ppm die charakteristisch für Defektstellen in der Silicatstruktur oder für Defektstellen in der gebildeten amorphen Kieselsäure sind.<sup>[80]</sup>

Das Signal der für das Schichtsilicat charakteristischen strukturellen  $\text{Q}^3$ -Gruppen (-93,2 ppm) hingegen erfährt im  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum keinen signifikanten Anstieg, was ebenfalls dafür spricht, dass unter diesem Peak zusätzlich das Signal für die  $\text{Q}^4(1\text{Al})$ -Gruppierung liegt, jedoch nicht explizit angefitet werden kann.

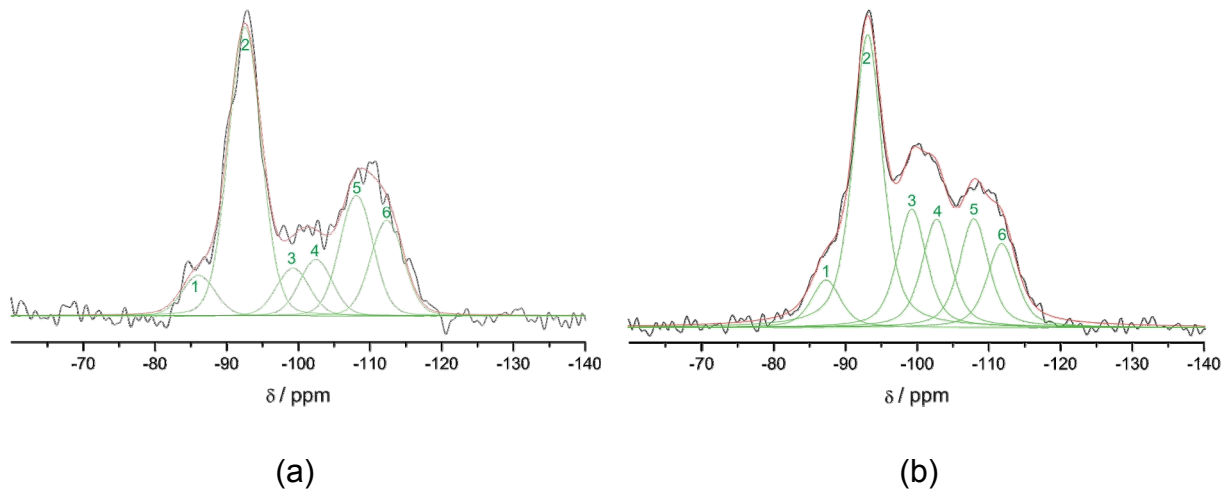


**Abbildung 46:** Vergleich des Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT) (a) mit dem von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT), mit TIBA belegt (b).

**Tabelle 14:** Vergleich der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Signale von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit und von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit nach Reaktion mit TIBA durch Kurvenfit.

Na-Hectorit, säurebehandelt					Na-Hectorit, säurebehandelt, TIBA				
Peak Nr.	$Q^n$	$x_c$	A	I [%]	Peak Nr.	$Q^n$	$x_c$	A	I [%]
1	$Q^2$	-86,7 ( $\pm 0,1$ )	4325 ( $\pm 120$ )	7,6 ( $\pm 0,2$ )	1	$Q^2$	-86,2 ( $\pm 0,6$ )	1550 ( $\pm 193$ )	4,1 ( $\pm 0,5$ )
2	$Q^3$	-92,8 ( $\pm 0,03$ )	16130 ( $\pm 120$ )	28,3 ( $\pm 0,2$ )	2	$Q^3$	-92,6 ( $\pm 0,04$ )	15760 ( $\pm 1252$ )	41,8 ( $\pm 3,3$ )
3	$Q^3$	-100,1 ( $\pm 0,1$ )	8820 ( $\pm 278$ )	15,5 ( $\pm 0,5$ )	3	$Q^3$	-99,3 ( $\pm 0,7$ )	2769 ( $\pm 506$ )	7,3 ( $\pm 1,3$ )
4	$Q^3$	-104,6 ( $\pm 0,3$ )	5130 ( $\pm 360$ )	9,0 ( $\pm 0,6$ )	4	$Q^3$	-102,5 ( $\pm 0,8$ )	3263 ( $\pm 807$ )	8,7 ( $\pm 2,1$ )
5	$Q^4$	-108,8 ( $\pm 0,2$ )	12745 ( $\pm 655$ )	22,3 ( $\pm 1,1$ )	5	$Q^4$	-108,2 ( $\pm 0,5$ )	8010 ( $\pm 111$ )	21,3 ( $\pm 0,3$ )
6	$Q^4$	-111,9 ( $\pm 0,2$ )	9890 ( $\pm 940$ )	17,3 ( $\pm 1,6$ )	6	$Q^4$	-112,2 ( $\pm 0,7$ )	6336 ( $\pm 113$ )	16,8 ( $\pm 0,3$ )





**Abbildung 47:** Vergleich des Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR (a) mit Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR (b) von säurebehandeltem, getrocknetem (200 °C) Na-Hectorit (3 h, 1 M HCl, RT), mit TIBA belegt.

**Tabelle 15:** Vergleich MAS-NMR-Signale des Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR mit Kurvenfit  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR von säurebehandeltem calciniertem Na-Hectorit nach Reaktion mit TIBA durch Kurvenfit.

$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR					$^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR				
Peak Nr.	$Q^n$	$x_c$	A	I [%]	Peak Nr.	$Q^n$	$x_c$	A	I [%]
1	$Q^2$	-86,2 ( $\pm 0,6$ )	1550 ( $\pm 193$ )	4,1 ( $\pm 0,5$ )	1	$Q^2$	-87,4 ( $\pm 0,6$ )	3947 ( $\pm 193$ )	6,3 ( $\pm 0,3$ )
2	$Q^3$	-92,6 ( $\pm 0,04$ )	15760 ( $\pm 1252$ )	41,8 ( $\pm 3,3$ )	2	$Q^3$	-93,2 ( $\pm 0,04$ )	24344 ( $\pm 1252$ )	38,6 ( $\pm 2,0$ )
3	$Q^3$	-99,3 ( $\pm 0,7$ )	2769 ( $\pm 506$ )	7,3 ( $\pm 1,3$ )	3	$Q^3$	-99,3 ( $\pm 0,7$ )	9821 ( $\pm 506$ )	15,6 ( $\pm 0,8$ )
4	$Q^3$	-102,5 ( $\pm 0,8$ )	3263 ( $\pm 807$ )	8,7 ( $\pm 2,1$ )	4	$Q^3$	-102,8 ( $\pm 0,8$ )	8981 ( $\pm 807$ )	14,2 ( $\pm 1,3$ )
5	$Q^4$	-108,2 ( $\pm 0,5$ )	8010 ( $\pm 111$ )	21,3 ( $\pm 0,3$ )	5	$Q^4$	-107,9 ( $\pm 0,5$ )	9018 ( $\pm 111$ )	14,3 ( $\pm 0,2$ )
6	$Q^4$	-112,2 ( $\pm 0,7$ )	6336 ( $\pm 113$ )	16,8 ( $\pm 0,3$ )	6	$Q^4$	-111,8 ( $\pm 0,7$ )	6972 ( $\pm 113$ )	11,0 ( $\pm 0,2$ )

## 4 Kationenaustausch bei Na-Hectorit

Um den Einfluss der Zwischenschichtkationen auf die Acidität und damit die Reaktivität des Na-Hectorits zu untersuchen wurden die Zwischenschichtnatriumionen gegen jeweils eine neue Kationenspezies ausgetauscht und die Materialien anschließend unbehandelt und säurebehandelt für die heterogenen Ethenpolymerisation getestet.

Entscheidend für die Höhe der Acidität von hydratisierten Metallkationen ist die Stärke der Bindung des geladenen Atoms zu den Sauerstoffatomen von Hydratwasser. Je größer diese Anziehung ist, umso leichter gibt das koordinierte Wassermolekül sein Proton an umgebende Zwischenschichtwassermoleküle ab und bedingt dadurch zusätzlich Brønstedt-Acidität im Zwischenschichtraum der Schichtsilicate:<sup>[88]</sup>



Im Fall von Lewis-Säuren und –Basen ist eine eindeutige Einordnung in eine Aciditäts- bzw. Basizitäts-Reihe, entsprechend der Brønstedt-Säuren und –Basen, nicht möglich. Aus diesem Grund hat *Pearson* 1963 das HSAB-Prinzip (principle of **h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases) entwickelt, das zwischen „harten“ (schwer polarisierbaren) und „weichen“ (leicht polarisierbaren) Lewis-Säuren und -Basen unterscheidet. Stabile Säure-Base-Komplexe resultieren jeweils aus einer Kombination von hart-hart (mehr ionischer Charakter) und weich-weich (mehr kovalenter Charakter).

Alkali- und Erdalkaliionen zählen zu den harten Lewis-Säuren, wobei die Härte innerhalb einer Elementgruppe mit zunehmendem Atomradius, also von oben nach unten abnimmt, entsprechend der Reihe  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+}$ . Auf der anderen Seite wirken harte Akzeptorionen innerhalb einer Elementperiode mit zunehmender Ladung immer härter, also:  $Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}$ .<sup>[111]</sup>

Bei Schichtsilicaten weist das Zwischenschichtwasser eine höhere Brønstedt-Acidität auf als bei reinem Wasser, da die Protonen aus den Hydrathüllen um die Kationen zu den mobilen Wassermolekülen dazwischen wandern können. Die polarisierende Wirkung der Zwischenschichtkationen auf die Wassermoleküle der Hydrathülle ist größer als die der entsprechenden homogenen Elektrolytlösungen. Zusätzlich wird das Zwischenschichtwasser durch die hohen lokalen elektrischen Felder des Silicats polarisiert. Aus diesem Grund ist es schwer Rückschlüsse auf die Stärke der Acidität der Zwischenschichtkationen zu ziehen.<sup>[112]</sup>

*Lagaly* findet in Messungen für Montmorillonit bei unterschiedlichen Feuchtigkeiten folgende Reihenfolge der Acidität von Zwischenschichtkationen:  $\text{Al}^{3+} \geq \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \geq \text{Li}^+ > \text{Na}^+ \geq \text{K}^+$ .<sup>[20]</sup>

Eine adäquate Untersuchungsmethode, um die Säurestärke der Zwischenschichtkationen in Schichtsilicaten abzuschätzen, ist nach *Alba* et al. die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie. Entsprechend der HSAB-Theorie findet er für höhere Säurestärken eine Verschiebung der Zwischenschichtwasserprotonensignale zu tieferem Feld, auf Grund der starken Entschirmung der Protonen. Somit besteht die Möglichkeit direkt aus der chemischen Verschiebung einen Zusammenhang mit den Säureeigenschaften der Kationen in den Zwischenschichten des Schichtsilicats herzustellen.<sup>[88]</sup>

#### **4.1 Kationenaustausch ohne und mit anschließender Säureaktivierung**

Inwieweit die Eigenschaften des Zwischenschichtkations einen Einfluss auf die Aktivität des heterogenen Katalysatorsystems hat, soll im Weiteren erörtert werden. Dazu wurde das Alkaliion  $\text{Na}^+$ , das eine relativ geringe Säurestärke aufweist gegen verschiedene Alkali- und Erdalkalikationen ausgetauscht. Zum einen erfolgt der Austausch gegen die höheren Homologe  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$  aus der gleichen Elementgruppe und zum anderen gegen Kationen aus der Erdalkaligruppe,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ , sowie gegen  $\text{Al}^{3+}$ . EDX-Messungen sowie Pulveraufnahmen bescheinigen, im Rahmen der Messgenauigkeit, den vollständigen Austausch der Natriumionen gegen die alternativen Kationen.

Die Pulverdiffraktogramme von synthetischem Na-Hectorit und von säureaktiviertem Na-Hectorit (Kapitel: 3.4.1) zeigen, dass sich durch die Einwirkung der Säure die Verhältnisse im Zwischenschichtraum des Silicats ändern. Welchen Einfluss der Austausch der  $\text{Na}^+$ -Ionen als Zwischenschichtkation gegen  $\text{Mg}^{2+}$ , aus der Oktaederschicht, bei der Aktivierung des Hectorits für die heterogene Olefinpolymerisation spielt, soll ebenfalls durch die folgenden Untersuchungen geklärt werden.

In Abbildung 49 sind die 001-Reflexe der jeweiligen ausgetauschten Hectorite gegenübergestellt. Jeder  $\text{Z}^{n+}$ -Hectorit ( $\text{Z}^{n+}$ :  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ ) zeigt einen anderen Zwischenschichtabstand und damit auch einen spezifischen Hydratationszustand, was sich in den unterschiedlichen 001-Reflexen widerspiegelt (siehe dazu Kapitel 3.4.1).

Die höheren Homologen des Natriums, Kalium und Cäsium, führen zum Kollabieren der Silicatschichten; auf Grund deren niedriger Hydratationsenthalpien werden Wassermoleküle aus dem Zwischenschichtraum verdrängt, was in einem Zwischenschichtabstand von  $d = 10,08 \text{ \AA}$  ( $\text{K}^+$ ) und  $d = 10,86 \text{ \AA}$  ( $\text{Cs}^+$ ) resultiert (getrocknet bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  an Umgebungsluft, ca. 30 %rh). Außerdem füllen die großen

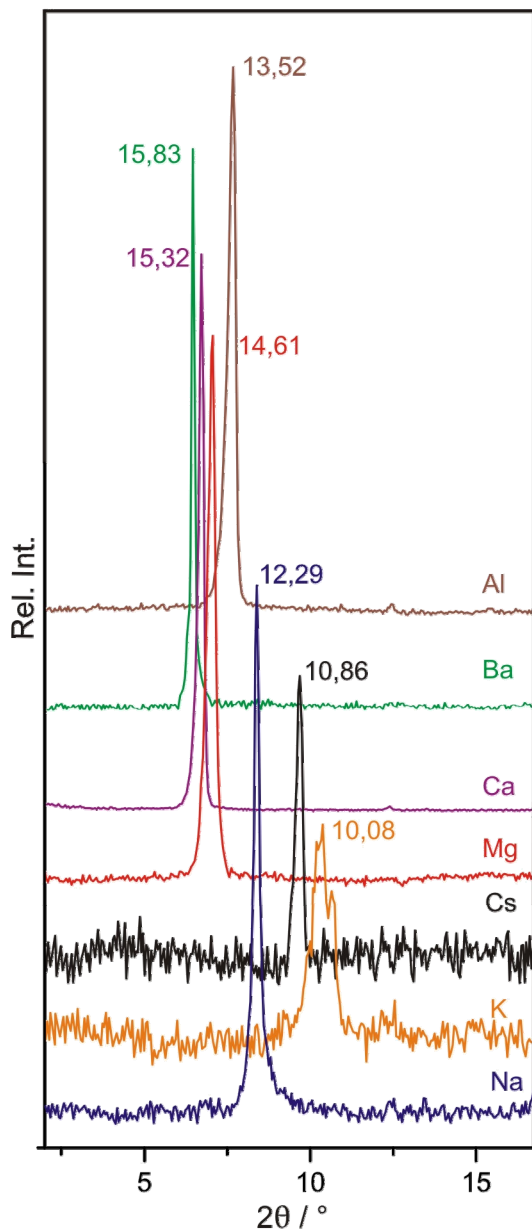
Kationen die hexagonalen Kavitäten des Schichtsilicats gut aus, wodurch die Selektivität für den Zwischenschichtraum vergleichsweise hoch ist. Die Zwischenschichtabstände des ausgetauschten K- und Cs-Hectorits stimmen mit denen der synthetischen Varianten des K-Hectorits ( $d = 10,13 \text{ \AA}$ ) und des Cs-Hectorits ( $d = 10,81 \text{ \AA}$ ) sehr gut überein.<sup>[68]</sup>

In den Erdalkali-Hectoriten wiederum ist der Zwischenschichtabstand im Gegensatz zum Na-Hectorit vergrößert, was auf einen größeren Hydrationszustand mit 12 Wassermolekülen pro Kation schließen lässt. Ein Vergleich mit den konformen synthetischen Verbindungen ist nicht möglich, da deren phasenreine Synthese bis jetzt noch nicht geglückt ist.<sup>[68]</sup> Das Bariumion als höchstes Homologes der Erdalkalimetalle zeigt allerdings keinen kollabierten Zwischenschichtraum, analog dem K- und Cs-Hectorit, da beim Ba-Hectorit die Abgabe des Zwischenschichtwassers auf Grund der hohen Hydrationsenthalpie verhindert wird.

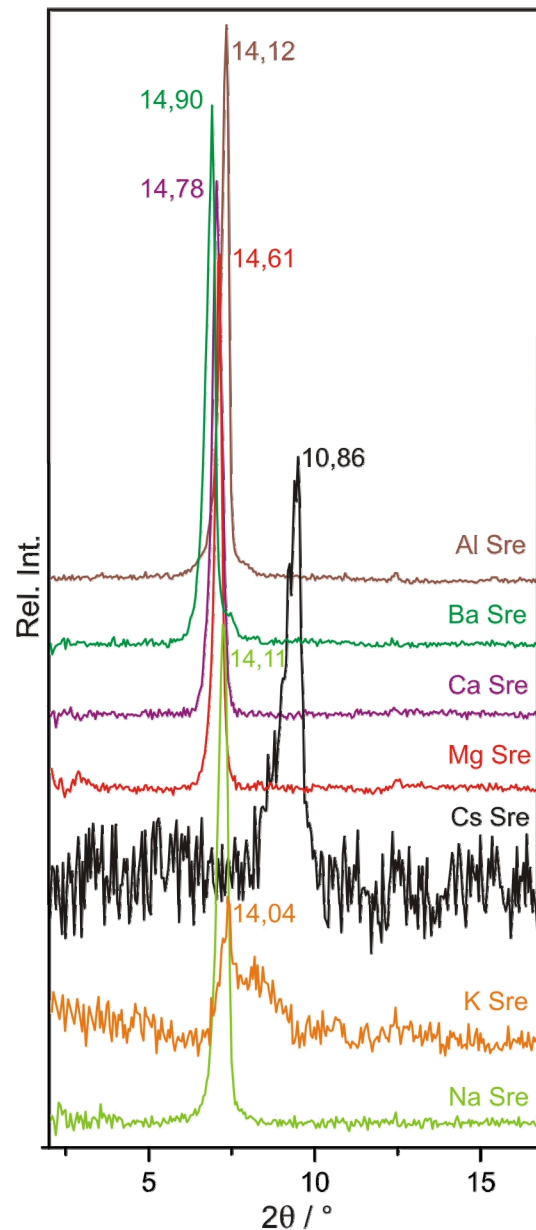
Alle ausgetauschten Hectorite wurden analog dem synthetischen Na-Hectorit für 3 h mit 1 M Salzsäure bei Raumtemperatur behandelt. Auffallend ist, dass der Zwischenschichtabstand von magnesiumausgetauschten Hectorit mit dem von säurebehandelten Mg-Hectorit übereinstimmt (Abbildung 48). Auch die anderen Materialien weisen einen Zwischenschichtabstand auf, der in dem Bereich um  $14,5 \text{ \AA}$  liegt. Dies spricht ebenfalls dafür, dass durch den Angriff der Säure bei den unterschiedlichen  $Z^{n+}$ -Hectoriten die Zwischenschichtkationen aus der Zwischenschicht herausgelöst werden und Protonen sowie zum Teil auch Magnesiumionen, aus der Oktaederschicht, deren Platz einnehmen.

Ausschließlich der K- und der Cs-Hectorit zeigen kein konformes Pulverdiffraktogramm mit einem scharfen 001-Reflex bei ca.  $14,5 \text{ \AA}$ . Dies hat zum einen mit der größeren Selektivität der Cäsium- und Kaliumionen zu tun, und zum anderen mit dem kollabierten Zwischenschichtraum, der für die Protonen gar nicht oder wenigstens nicht so leicht zugänglich ist und somit keine Autotransformation erfolgen kann (Abbildung 50).

Im Diffraktogramm des K-Hectorits ist ein breiter  $001$ -Reflex mit einem Maximum bei  $14,01 \text{ \AA}$  zu beobachten. Ein Indiz dafür, dass trotz des kollabierten Zwischenschichtraums die Protonen eindringen und wenigstens teilweise die Zwischenschichtkationen ersetzen können, was zu einem partiell hydratisierten Zwischenschichtraum führt. Das ist auch aus dem sehr breiten Reflex erkenntlich, der die Wechsellagerung der unterschiedlichen Hydratationszustände im Zwischenschichtraum widerspiegelt.

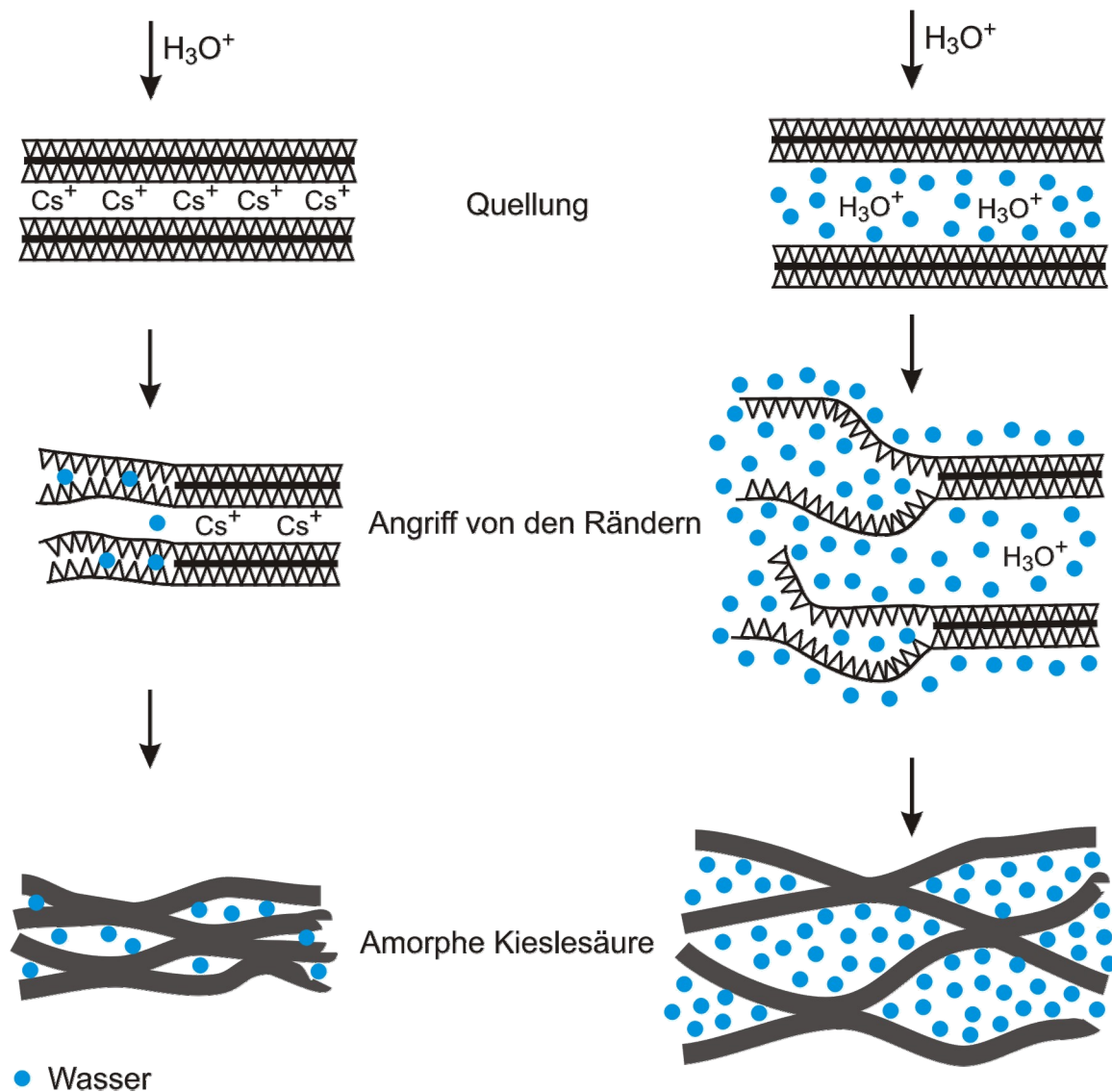


**Abbildung 49:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der ausgetauschten Hectorite.



**Abbildung 48:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der ausgetauschten und säurebehandelten Hectorite.

Im Gegensatz dazu ist der Cs-Hectorit relativ unempfindlich gegen einen Angriff der Säure. Auch bei erhöhten Temperaturen und längeren Reaktionszeiten ist keine Verschiebung des 001-Reflexes zu beobachten und damit ist auch kein hydratisierter Zwischenschichtraum vorhanden.



**Abbildung 50:** Schematische Darstellung des Säureangriffs auf die Struktur von nicht quellfähigen (links) und quellfähigen (rechts) Schichtsilicaten.<sup>[80]</sup>

Wie in Abbildung 50 schematisch dargestellt besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Quellfähigkeit eines Schichtsilicats und dem Verlauf des Säureangriffs auf die Schichten, sowie mit der Struktur der gebildeten amorphen Kieselsäure.

Quellfähige Schichtsilicate besitzen auf Grund des Zwischenschichtwassers einen größeren Zwischenschichtabstand und sind dadurch auch für Protonen leichter zugänglich. Diese können dann die Zwischenschichtkationen ersetzen, was auch aus den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der unterschiedlichen  $Z^{n+}$ -Hectorite hervorgeht (Abbildung 48). *Kaviratna* geht bei seinen Untersuchungen davon aus, dass durch das Wasser und die Protonen im Zwischenschichtraum ein Angriff der Säure auf die Oktaederschicht von den Rändern des Silicats her erleichtert wird. Wenn im weiteren Verlauf der Reaktion der Weg über die Kanten durch die entstandene tangling Tetraederschicht behindert wird, besteht bei quellfähigen Schichtsilicaten zusätzlich auch die Möglichkeit die Oktaederschicht direkt über die Schichten herauszulösen. Demnach ist bei nicht quellfähigen Schichtsilicaten nicht nur ein Auflösen der Oktaederschicht über die Ränder erschwert, sondern es besteht auch nicht die Option von den Zwischenschichten aus die Oktaederschicht anzugreifen.<sup>[80]</sup>

Um im Weiteren den Einfluss der verschiedenen Zwischenschichtkationen auf die Aktivität in der Olefinpolymerisation zu testen wurden die unterschiedlichen unbehandelten und säurebehandelten  $Z^{n+}$ -Hectorite in der heterogenen Ethenpolymerisation getestet. Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse für die ausgetauschten nicht säurebehandelten Hectorite.

Nur die mit Erdalkalimetallionen und  $Al^{3+}$  modifizierten Hectorite sind offensichtlich in der Lage den Cokatalysator TIBA zu immobilisieren und zu aktivieren.

Dies kann eventuell durch die Säure-Eigenschaften der Salzlösungen, die für den Austausch der Zwischenschichtkationen genutzt wurden, erklärt werden. Die Erdalkalitionenlösungen und die Aluminiumsalzlösung fungieren als harte Säuren, die mit der harten Base Wasser eine stabile Verbindung eingehen. Gemäß der oben genannten Reaktionsgleichung (siehe S. 96) reagieren diese Lösungen sauer, daher kommt es wahrscheinlich zu einem Angriff der Säure auf die Schichtsilicate und in diesem Zuge auch zu einer Aktivierung derer für die Olefinpolymerisation, schon während der Austauschreaktion mit den Metallionen.



Es lässt sich beobachten, dass die Polymerisationsaktivitäten der verschiedenen Materialien in der heterogenen Ethenpolymerisation entsprechend mit zunehmender Lewis-Säurestärke der eingelagerten Zwischenschichtkationen gemäß  $\text{Ba}^{2+}$  ( $A = 333$ ) <  $\text{Ca}^{2+}$  ( $A = 2000$ ) <  $\text{Mg}^{2+}$  ( $A = 4000$ ) <  $\text{Al}^{3+}$  ( $A = 6333$ ) ansteigt (Tabelle 16).<sup>[111]</sup>

**Tabelle 16:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von unbehandeltem  $\text{Z}^{\text{n}+}$ -Hectorit in der Ethenpolymerisation.

*Kationenaustausch:* 3 d,  $\text{Z}^{\text{n}+}$ -chloridlösung, 80 °C, täglicher Wechsel der Salzlösung

*Katalysator:*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0,003 mmol)

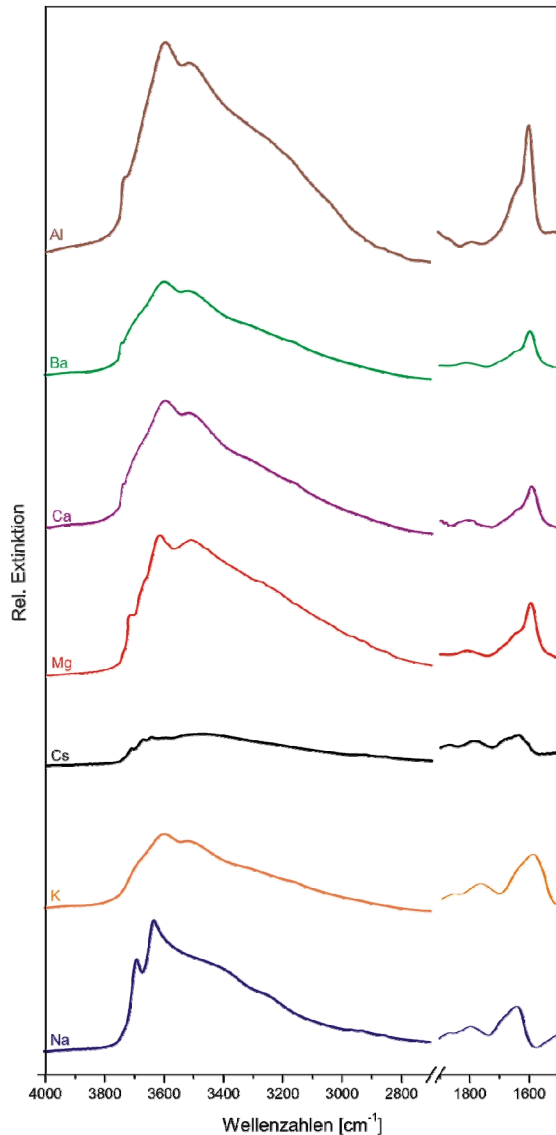
*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA) (6 mmol); *molares Verhältnis Al/Zr:* 2000

*Polymerisation:* 10 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur: 50 °C,  
Polymerisationsdauer: 1 h, 200 ml Heptan.

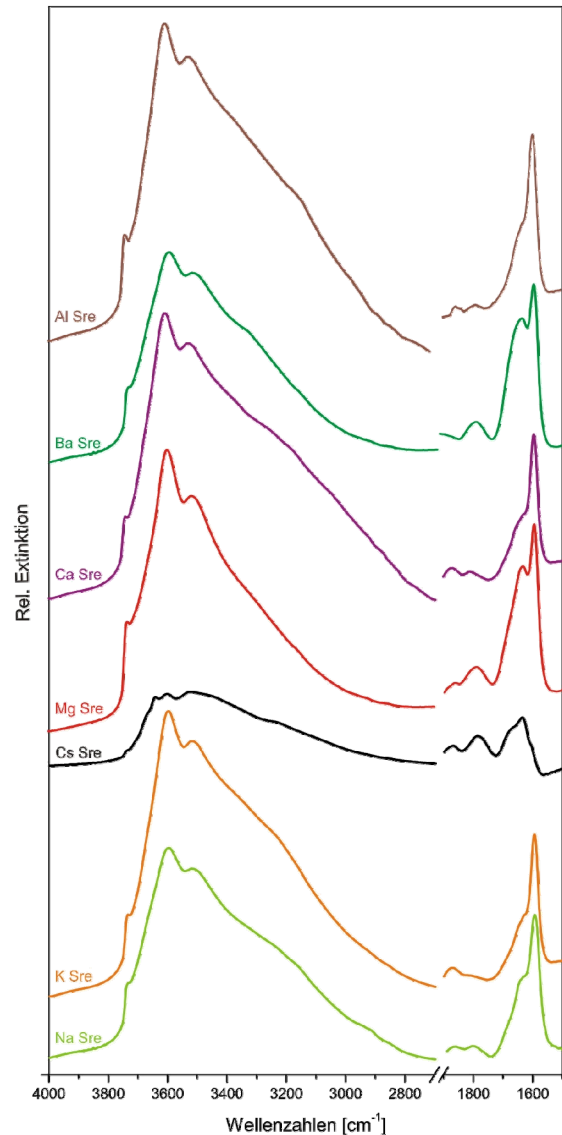
Bez.	ZSK	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]
Hect-16	$\text{Na}^+$	—	—
Hect-17	$\text{K}^+$	—	—
Hect-18	$\text{Cs}^+$	—	—
Hect-19	$\text{Mg}^{2+}$	12	4000
Hect-20	$\text{Ca}^{2+}$	6	2000
Hect-21	$\text{Ba}^{2+}$	1	333
Hect-22	$\text{Al}^{3+}$	19	6333

Diese Erkenntnisse werden zusätzlich durch den Vergleich der aufgenommenen DRIFT-IR-Spektren der  $\text{Z}^{\text{n}+}$ -Hectorite mit dem von synthetischem Na-Hectorit bestätigt. Sowohl die Spektren der Erdalkali-Hectorite als auch das des  $\text{Al}^{3+}$ -Hectorits zeigen eine stark ausgeprägte OH-Streckschwingungsbande, im Bereich von 4000 bis 2900  $\text{cm}^{-1}$ , sowie eine scharfe Deformationsschwingungsbande bei ca. 1630  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 51), was entsprechend der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen (Abbildung 49, S. 100) für einen hydratisierten Zwischenschichtraum dieser Hectorite spricht. Zusätzlich dazu bilden sich isolierte Silanolgruppen, die durch das Signal bei 3739  $\text{cm}^{-1}$  angezeigt werden, was typisch

für einen Angriff von Säure auf die Kanten der Hectorite ist. Im Gegensatz dazu zeigen die DRIFT-IR-Spektren von K- und Cs-Hectorit diese Phänomene nicht (Abbildung 51).



**Abbildung 51:** Vergleich der DRIFT-IR-Spektren der ausgetauschten Hectorite.



**Abbildung 52:** Vergleich der DRIFT-IR-Spektren der ausgetauschten und säurebehandelten Hectorite.

Der K- und Cs-Hectorit zeigen in den DRIFT-IR-Spektren eine deutlich verringerte OH-Streckschwingungsbande im Vergleich zum synthetischen Na-Hectorit. Auch die Deformationsschwingung bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  ist nur äußerst schwach ausgeprägt. Dies lässt sich auf die geringe Hydratationsenthalpie der beiden Zwischenschichtkationen

zurückführen, wodurch eine Hydratation des Zwischenschichtraums nicht möglich ist, was wiederum die Kollabierung des Zwischenschichtraums der K- und Cs-Hectorite zur Folge hat. Diese Ergebnisse entsprechen auch denen aus den Pulveraufnahmen, die ebenfalls einen kollabierten Zwischenschichtraum für den K- und Cs-Hectorit anzeigen (Abbildung 49, S. 100 und Abbildung 51).

Die IR-Spektren können demnach anhand der Intensität und der Form der Banden eine direkte Aussage über die Polymerisationseigenschaften der Schichtsilicate in der heterogenen Olefinpolymerisation geben.

Im Weiteren wurden die verschiedenen  $Z^{n+}$ -Hectorite mit Säure behandelt und ihre Aktivierungseigenschaften gegenüber TIBA in der heterogenen Ethenpolymerisation untersucht (Tabelle 17).

**Tabelle 17:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von säurebehandeltem  $Z^{n+}$ -Hectorit in der Ethenpolymerisation.

*Säurebehandlung:* 3 h, RT, 1 M HCl

*Katalysator:*  $Cp_2ZrCl_2$  (0,003 mmol)

*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA) (6 mmol); *molares Verhältnis Al/Zr:* 2000

*Polymerisation:* 10 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur: 50 °C,  
Polymerisationsdauer: 1 h, 200 ml Heptan.

Bez.	ZSK	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]	$M_v$
Hect-22	$Na^+$	102	34000	0,20
Hect-23	$K^+$	47	15667	0,20
Hect-24	$Cs^+$	4	1333	n.b.*
Hect-25	$Mg^{2+}$	69	23000	0,19
Hect-26	$Ca^{2+}$	49	16333	n.b.
Hect-27	$Ba^{2+}$	57	19000	n.b.
Hect-28	$Al^{3+}$	62	20667	n.b.

\*n.b.: nicht bestimmt.

Durch die Reaktion mit der Säure sind alle  $Z^{n+}$ -Hectorit-Proben in der Lage ein aktives Katalysatorsystem für die heterogene Olefinpolymerisation zu bilden. Die unterschiedlichen Aktivitäten der verschiedenen Hectorite in der heterogenen Ethenpolymerisation sind darauf zurückzuführen, dass die Säurebehandlungszeit für die einzelnen Systeme nicht optimiert wurde. Es liegen die für den synthetischen Na-Hectorit getesteten Bedingungen vor, somit ist nicht auszuschließen, dass die Säureaktivierung für die anderen Systeme zu kurz, oder auch zu lang stattgefunden hat. Der Cs-Hectorit ist jedoch das einzige Silicat dieser Reihe, das nur eine sehr geringe Polymerisationsaktivität (Tabelle 17) besitzt. Schon aus den Pulverdiffraktogrammen wird deutlich, dass der Cs-Hectorit durch die Salzsäure nur bedingt angegriffen werden kann (Abbildung 49, S. 100). Dies hängt mit der verminderten Fähigkeit des Cs-Hectorits zusammen, in wässrigen Medien zu quellen (Abbildung 50, S. 101), dadurch wird ein Eindringen der Protonen in die Zwischenschichten und somit auch ein Angriff auf die Oktaederstruktur des Silicats erschwert.<sup>[27,80]</sup> Denkbar ist auch, dass für die Bildung eines aktiven Katalysatorsystems mit TIBA und  $Cp_2ZrCl_2$  nicht nur die Silanolgruppen an den Rändern eines Schichtsilicats nötig sind, sondern ein zusätzlicher wichtiger Aspekt die Brønstedt-Acidität in den angrenzenden Zwischenschichträumen ist, die ebenfalls auf Grund des nicht hydratisierten Zwischenschichtraums, beim säureaktivierten Cs-Hectorit fehlt.

Dieses Ergebnis wird ebenso durch die DRIFT-IR-Spektren (Abbildung 52, S. 104) und die Pulveraufnahmen (Abbildung 49, S. 100) gestützt, da durch den Säureangriff der Cs-Hectorit als einziger nicht hydratisiert werden kann. Im OH-Streckschwingungs- ( $4000$  bis  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) sowie im Deformationschwingungsbereich bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  ist nur eine sehr geringfügige Intensitätserhöhung zu verzeichnen. Das charakteristische Signal der isolierten Silanolgruppen ( $3739\text{ cm}^{-1}$ ) ist nur wenig ausgeprägt, dies spiegelt sich darin wider, dass mit säurebehandeltem Cs-Hectorit als Trägermaterial nur ca. 4 % der Aktivität von säurebehandeltem Na-Hectorit erreicht werden kann (Tabelle 17). Auch durch Variation der Säurebehandlungsbedingungen, wie Temperaturerhöhung und längeren Reaktionszeiten ist es nicht gelungen ein annähernd gleich aktives Trägermaterial herzustellen.

Unterstützt werden diese Ergebnisse ebenfalls durch die Analyse der durch die Säureeinwirkung mobilisierten Kationen des Schichtsilicats (Tabelle 18). Mittels ICP-OES-Analyse wird der Anteil an gelöstem  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$  aus der Oktaederschicht und  $\text{Si}^{4+}$  aus der Tetraederschicht ermittelt.

**Tabelle 18:** Kationenmobilisierung der  $\text{Z}^{n+}$ -Hectorite auf Grund der Säureeinwirkung.

*Säurebehandlung:* 3 h, RT, 1 M HCl

*Analyse:* ICP-OES.

Bez.	ZSK	$\text{Mg}^{2+}$ Gew.-%	$\text{Li}^+$ Gew.-%	$\text{Si}^{4+}$ Gew.-%	Aktivität [kgPE/molZr·h]
Hect-22	$\text{Na}^+$	14,9	23,0	3,5	34000
Hect-23	$\text{K}^+$	5,6	4,0	1,8	15667
Hect-24	$\text{Cs}^+$	8,1	8,6	2,5	1333
Hect-25	$\text{Mg}^{2+}$	30,2*	23,8	4,0	23000
Hect-26	$\text{Ca}^{2+}$	13,7	21,8	3,2	16333
Hect-27	$\text{Ba}^{2+}$	14,4	22,7	4,1	19000
Hect-28	$\text{Al}^{3+}$	18,3	26,5	3,9	20667

\* Zwischenschichtmagnesium zusätzlich zu oktaedrischem Magnesium.

Im Bereich der Fehlergrenze der ICP-OES-Analyse werden bei der Aktivierung der  $\text{Z}^{n+}$ -Hectorite jeweils entsprechende Anteile der unterschiedlichen Kationen aus dem Schichtsilicat gelöst.

Auffallend sind die Ergebnisse für K- und Cs-Hectorit, der Anteil an mobilisierten Kationen des K- und des Cs-Hectorits ist vergleichbar, trotzdem ist die Aktivität des K-Hectorits nahezu 12 mal so groß wie die des Cs-Hectorits.

Anhand des Pulverdiffraktogramms ist jedoch ersichtlich, dass durch die Säurebehandlung ein teilweise hydratisierter Zwischenschichtraum im K-Hectorit entsteht (Abbildung 48, S. 100), also die Kaliumionen gegen Protonen und zu einem geringen Anteil auch durch Magnesiumkationen ausgetauscht werden. Die große Halbwertsbreite des 001-Reflexes zeigt die Wechsellagerung von hydratisierten

( $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$ ) und kollabierten ( $\text{K}^+$ ) Zwischenschichten, daraus geht hervor, dass beim K-Hectorit der Austausch der Zwischenschichtkationen zwar teilweise gelingt, aber noch unvollständig ist. Die dadurch entstandene Brønstedt-Acidität könnte das im Vergleich zu Cs-Hectorit unterschiedliche Verhalten erklären.

Das DRIFT-IR-Spektrum (Abbildung 52, S 104) zeigt ebenfalls, dass der K-Hectorit nach der Aktivierung mit Säure eine starke Intensitätserhöhung im OH-Streckschwingungs- (4000 bis  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) sowie im Deformationsschwingungsbereich bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  aufweist und damit einen hydratisierten Zwischenschichtraum. Außerdem kann das charakteristische Signal der isolierten Silanolgruppen ( $3739\text{ cm}^{-1}$ ) in der tangling Tetraederschicht detektiert werden, was darauf hindeutet, dass unter den gewählten Säurebehandlungsbedingungen ein Angriff der Säure auf die Oktaederschicht von den Rändern her stattfindet.

Zusammenfassend ist also davon auszugehen, dass die Eignung eines Silicats als Trägermaterial in der Olefinpolymerisation zum einen stark von der Quellfähigkeit des Schichtsilicats und zum anderen von der vorherrschenden Acidität im Zwischenschichtraum, die von den Zwischenschichtkationen bedingt wird, abhängt.

## 4.2 Kationenaustausch nach vorheriger Säureaktivierung

Um im Weiteren den Einfluss der Zwischenschichtkationen auf die Bildung der aktiven Zentren im Schichtsilicat zu untersuchen wurde bei dem säureaktivierten Na-Hectorit im Nachhinein ein Austausch gegen Magnesiumionen und Kaliumionen durchgeführt. Diese beiden Kationen wurden jeweils als Vertreter der unterschiedlichen Gruppen gewählt, da sowohl der K- als auch der Mg-Hectorit durch anschließende Säurebehandlung aktiviert werden können.

Aus Tabelle 19 geht hervor, dass durch die Behandlung der säureaktivierten Na-Hectorit-Probe mit Kaliumchloridlösung die Fähigkeit verloren geht ein polymerisationsaktives heterogenes Katalysatorsystem zu bilden.

**Tabelle 19:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von säurebehandeltem und anschließend kationengetauschten  $Z^{n+}$ -Hectorit in der Ethenpolymerisation.

*Säurebehandlung:* 3 h, RT, 1 M HCl; *anschließend Kationenaustausch:* 3 d, 80 °C,  $Z^{n+}$ -chloridlösung, täglicher Wechsel der Salzlösung

*Katalysator:*  $Cp_2ZrCl_2$  (0,003 mmol)

*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA) (6 mmol); *molares Verhältnis Al/Zr:* 2000

*Polymerisation:* 10 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur: 50 °C, Polymerisationsdauer: 1 h, 200 ml Heptan.

Bez.	ZSK	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]	$M_v$
Hect-29	$K^+$	—	—	n.b.*
Hect-30	$Mg^{2+}$	48	16000	n.b.

\*n.b.: nicht bestimmt.

Die säurebehandelte und anschließend magnesiumausgetauschte Hectorit-Probe hingegen zeigt sich aktiv in der heterogenen Ethenpolymerisation. Die leicht geringere Ausbeute und damit auch die niedrigere Aktivität des Trägermaterials ist darauf zurückzuführen, dass durch den Magnesiumaustausch die Protonen aus dem Zwischenschichtraum des säurebehandelten Na-Hectorits durch Magnesium verdrängt werden und dadurch eine etwas geringere Brønstedt-Acidität in den

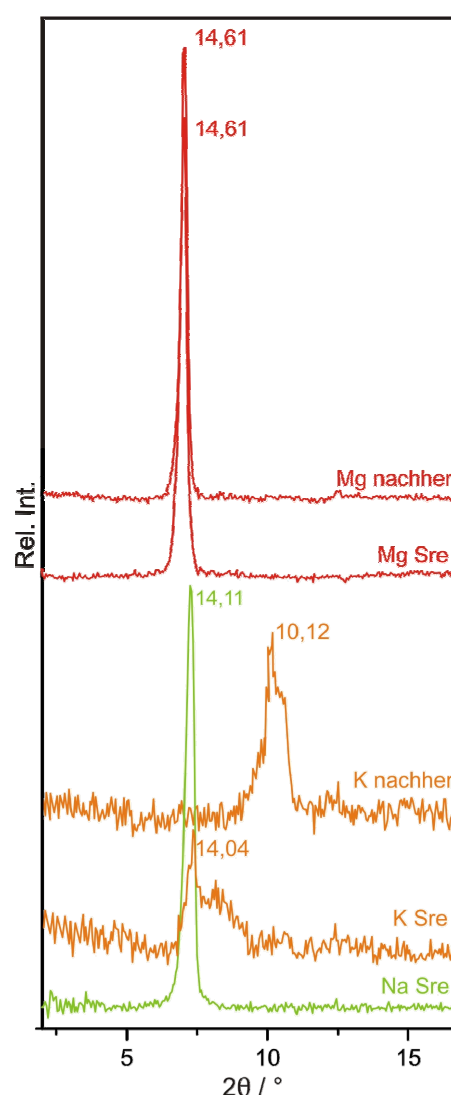
Zwischenschichträumen vorliegt, was ebenfalls ein Indiz dafür ist, dass die vorherrschenden Acidität im Zwischenschichtraum, die von den Zwischenschichtkationen bedingt wird, mit ausschlaggebend ist für die Eignung als Trägermaterial in der heterogenen Olefinpolymerisation.

Die unterschiedlichen Polymerisationsaktivitäten spiegeln sich sowohl in der Auswertung der Pulverdiffraktogramme (Abbildung 53), als auch in der der DRIFT-IR-Spektren (Abbildung 54) wider.

Abbildung 53 zeigt die Pulverdiffraktogramme der nach der Säureaktivierung ausgetauschten Hectoritproben im Vergleich zu säurebehandeltem Na-Hectorit und den im Voraus kationengetauschten und säurebehandelten Materialien. Die im Anschluss an den Austausch säureaktivierten Hectorite (**K Sre** und **Mg Sre**) weisen einen 001-Reflex auf, der im Bereich von säurebehandeltem synthetischem Na-Hectorit (**Na Sre**) liegt ( $d \approx 14,5 \text{ \AA}$ ). Diese Materialien erweisen sich dementsprechend auch als aktiv in der heterogenen Metallocenpolymerisation.

Erfolgt der Kationenaustausch erst nach dem Einwirken der Säure ist der Fall jedoch anders gelagert. Nur die Hectorit-Probe, die mit Magnesium ausgetauscht wurde (**Mg nachher**), ist polymerisationsaktiv.

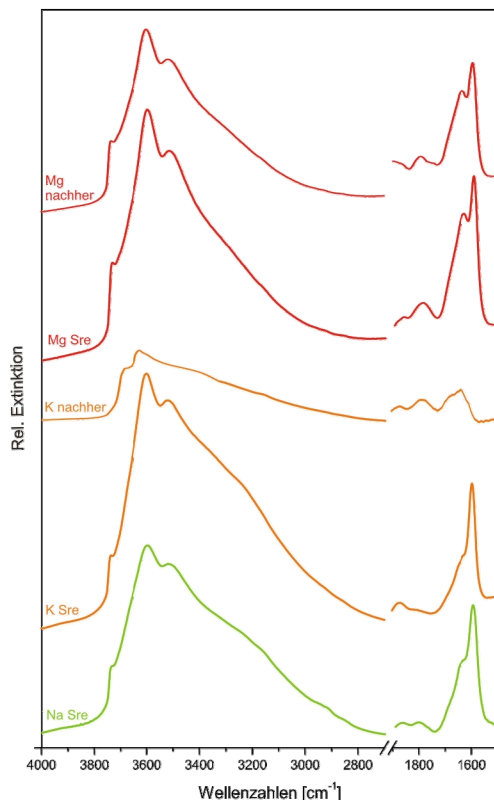
Durch die Behandlung der säureaktivierten Na-Hectorit-Probe mit Kaliumchloridlösung (**K nachher**) verliert das Schichtsilicat die Fähigkeit ein aktives heterogenes Katalysatorsystem für die Ethenpolymerisation zu bilden. Aus den



**Abbildung 53:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von K- und Mg-ausgetauschten Na-Hectorit, vor und nach der Säurebehandlung.



Pulveraufnahmen wird ersichtlich, dass das System **K nachher** einen Schichtabstand von  $d = 10,12 \text{ \AA}$  aufweist, also der Zwischenschichtraum auf Grund des Austausches der Zwischenschichtkationen erneut kollabiert ist und somit sämtliche Wassermoleküle aus dem Zwischenschichtraum verdrängt wurden. Wohingegen **Mg nachher** ein nahezu identisches Pulverdiffraktogramm wie **Mg Sre** aufweist.



**Abbildung 54:** Vergleich der DRIFT-IR-Spektren von K- und Mg-ausgetauschten Na-Hectorit, vor und nach der Säurebehandlung.

Die gleichen Erkenntnisse liefern auch die DRIFT-IR-Spektren dieser Materialien (Abbildung 54).

Die beiden magnesiumausgetauschten Proben (**Mg Sre** und **Mg nachher**) zeigen eine stark ausgeprägte OH-Streckschwingungsbande, im Bereich von  $4000$  bis  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die typische scharfe Bande der zugehörigen Deformationsschwingung bei ca.  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . Auch das Signal bei  $3739 \text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für isolierte Silanolgruppen, kann detektiert werden.

Im Gegensatz dazu weist nur der im Anschluss säurebehandelte K-Hectorit (**K Sre**) die entsprechenden Banden im DRIFT-IR-Spektrum auf. Das Material **K nachher** besitzt nur eine sehr schwache OH-Streckschwingungs- und Deformationsbande, was ebenfalls den kollabierten Zwischenschichtraum des Materials zeigt. Entsprechend dieser Ergebnisse ist ersichtlich, dass K-Hectorit durch anschließende Säurebehandlung aktiviert werden kann, wohingegen ein Austausch der Zwischenschichtkationen bei säurebehandeltem Na-Hectorit gegen Kaliumkationen die Aktivität in der heterogenen Ethenpolymerisation eliminiert.

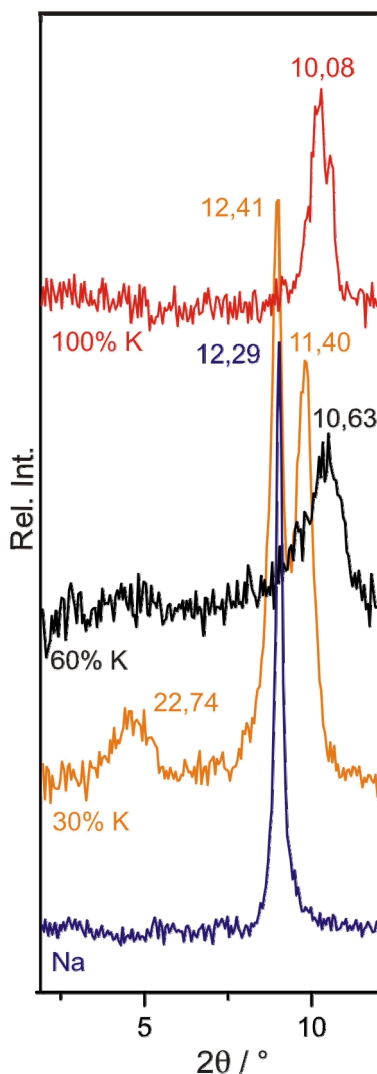
Durch die Kaliumionen werden nicht nur Protonen und das Hydratwasser aus dem Zwischenschichtraum verdrängt, zusätzlich besitzen Kaliumkationen eine geringere Lewis-Säure-Stärke als Magnesiumionen, was offensichtlich die Brønstedt-Acidität im Zwischenschichtraum des Silicats dahingehend verringert, dass es seine Fähigkeit verliert, den Cokatalysator TIBA zu immobilisieren und zu aktivieren.

Durch den Ersatz der Zwischenschichtkationen durch Magnesium hingegen bleibt der Wassergehalt und die Brønstedt-Acidität im Zwischenschichtraum und damit auch die Reaktivität des Silicats annähernd erhalten.

Diese Ergebnisse zeigen demnach, dass für die Bildung eines aktiven heterogenen Katalysatorsystems für die Olefinpolymerisation nicht nur die Silanolgruppen an den Rändern eines Schichtsilicats ausschlaggebend sind, sondern ein zusätzlicher wichtiger Aspekt die vorherrschende Brønstedt-Acidität im Zwischenschichtraum des Schichtsilicats ist.

### 4.3 Partieller Austausch der Zwischenschichtkationen gegen Kaliumkationen

Durch den partiellen Austausch der Natriumzwischenschichtkationen gegen Kaliumkationen erhält man zwei unterschiedlich modifizierte Zwischenschichträume in dem Silicat, da Kalium und Natrium in unterschiedliche Zwischenschichten segregieren. Die Natriumzwischenschichten liegen, anders als die mit Kalium, hydratisiert vor, der Protonenaustausch und damit auch der Angriff der Säure findet somit verstärkt an diesen hydratisierten Schichten statt (Abbildung 50,



**Abbildung 55:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Na-Hectorite mit unterschiedlichem Anteil  $K^+$ .

Kapitel: 4.1). Dies wird auch durch EDX-Analyse bestätigt wird, da nach der Behandlung mit Säure keine Natriumionen mehr nachgewiesen werden können. Im Gegensatz dazu hat sich das Verhältnis von detektiertem Kalium zu Silicium im Rahmen der Messgenauigkeit nicht verändert.

Der vollständige Austausch der Natriumionen im Zwischenschichtraum gegen Kaliumkationen führt zum kollabieren des Zwischenschichtraums der mit Kalium ausgetauschten Zwischenschichten, was in den Pulverdiffraktogrammen mit einem resultierenden Zwischenschichtabstand von  $d_K = 10,08 \text{ \AA}$  detektiert werden kann (Abbildung 55, **100% K**).

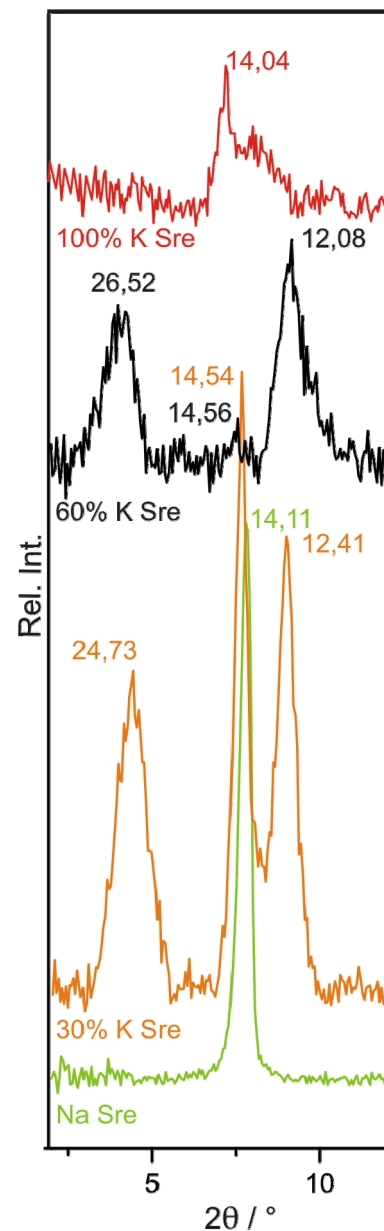
Sind 60 % der Natriumionen gegen Kalium getauscht, kommt es zu einem sehr breiten  $001$ -Reflex bei  $10,63 \text{ \AA}$ , der auf Grund der statistischen Wechsellagerung von hydratisierten Natriumschichten mit kollabierten Kaliumschichten zu höheren d-Werten als der des reinen K-Hectorits ( $d_K = 10,08 \text{ \AA}$ ) hin verschoben wird. Der  $001$ -Reflex der Natriumzwischenschichten ist bei einem Austausch von 60 %

der Zwischenschichtkationen gegen Kaliumionen nicht mehr vorhanden. Es entsteht demzufolge eine unregelmäßige, statistische Anordnung der unterschiedlich okkupierten Zwischenschichten (Abbildung 55, **60% K**).

Der Na-Hectorit mit 30 % Kaliumionen in den Zwischenschichten zeigt eine geordnete Wechsellagerung neben hydratisiertem Monohydrat. Es treten nebeneinander Domänen mit einer statistischen Wechsellagerung von Natrium- und Kaliumschichten ( $d = 11,40 \text{ \AA}$ ) und Domänen mit reinen hydratisierten Natriumzwischenschichten ( $d = 12,41 \text{ \AA}$ ) auf, was auch durch den Wechsellagerungspeak bei  $22,74 \text{ \AA}$  bestätigt wird (Abbildung 55, **30% K**).

Bei der Behandlung dieser Materialien mit Säure ist davon auszugehen, dass zunächst schnell ein Protonenaustausch in den Natriumzwischenschichten stattfindet, da diese im Gegensatz zu denen mit Kalium dazu befähigt sind, in Wasser zu quellen (Abbildung 50, Kapitel: 4.1). Durch EDX-Analyse kann, im Rahmen der Messgenauigkeit, gezeigt werden, dass nach der Säurebehandlung sowohl in dem 60 % K/Na-Hectorit als auch in dem nur zu 30 % ausgetauschten K/Na-Hectorit keine Natriumionen mehr nachgewiesen werden können. Der Anteil der Kaliumionen hingegen wurde durch den Säureangriff kaum beeinflusst.

Dieses Ergebnis wird auch durch die Auswertung der Pulverdiffraktogramme der unterschiedlichen Materialien unterstützt. Abbildung 56 zeigt die Pulverdiffraktogramme der mit Kalium ausgetauschten Hectoritproben im Vergleich zu säurebehandeltem Na-Hectorit.



**Abbildung 56:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Na-Hectorite mit unterschiedlichem Anteil  $K^+$  nach Säurebehandlung.

Alle säureaktivierten Hectoritproben (**100% K Sre**, **60% K Sre** und **30% K Sre**) weisen wenigstens einen teilweisen Austausch der Zwischenschichtkationen gegen Protonen bzw. Magnesiumkationen auf, was durch den *001*-Reflex bei  $d \approx 14,5 \text{ \AA}$  (im Bereich von säurebehandeltem, synthetischem Na-Hectorit **Na Sre**) bestätigt wird.

Aus dem Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 56) ist ersichtlich, dass durch die Säurebehandlung wenigstens teilweise ein hydratisierter Zwischenschichtraum in den unterschiedlichen K/Na-Hectoriten entsteht. Es zeigt sich, dass bei dem säurebehandelten 60 % K/Na-Hectorit neben einem sehr schwachen Reflex bei  $d = 14,56 \text{ \AA}$  (hydratisierte  $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$ -Zwischenschichten), ein sehr breiter Reflex ( $d = 12,08 \text{ \AA}$ ) vorliegt, der zum einen von einer statistische Wechsellagerung von hydratisierten und kollabierten Schichten und zum anderen von den *002*-Reflex der geordneten Wechsellagerung herrührt. Demzufolge entstehen durch die Säurebehandlung in dem 60 % K/Na-Hectorit Domänen mit einer statistischen Wechsellagerung von hydratisierten und kollabierten Schichten und Domänen mit hydratisierten  $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$ -Zwischenschichten, was auch der *001*-Peak der geordneten Wechsellagerung bei  $26,52 \text{ \AA}$  bestätigt.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für den 30 % K/Na-Hectorit, der schon vor der Säureaktivierung eine geordnete Wechsellagerung unterschiedlich segregierter Schichten aufweist (Abbildung 55, **30% K**). Nach der Säureaktivierung (Abbildung 56) kann sowohl ein sehr intensitätsstarker Reflex für hydratisierte  $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$ -Zwischenschichten bei  $d = 14,54 \text{ \AA}$  detektiert werden, als auch einer für die statistische Wechsellagerung von hydratisierten und kollabierten Schichten ( $d = 12,41 \text{ \AA}$ ). Der säurebehandelte 30 % K/Na-Hectorit weist zudem eine geordnete Wechsellagerung von  $\text{H}^+/\text{Mg}^{2+}$ - und kollabierten  $\text{K}^+$ -Zwischenschichten auf (Wechsellagerungspeak:  $d = 24,73 \text{ \AA}$ ).

Mit den gesamten kaliumgetauschten Materialien konnten aktive heterogene Metallocenkatalysatorsysteme für die Ethenpolymerisation gebildet werden (Tabelle 20). Dabei ist festzustellen, dass mit steigendem Kaliumgehalt in den Hectoriten ein Rückgang in der Polymerisationsaktivität zu verzeichnen ist. Dies lässt sich durch die verminderte Quellfähigkeit der vorhandenen Kaliumzwischenschichten

erklären, da auf Grund dessen ein geringerer Austausch der Zwischenschichtkationen gegen Protonen bzw. Magnesiumkationen aus der Oktaederschicht stattfindet.

**Tabelle 20:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von säurebehandeltem Na/K-Hectorit in der Ethenpolymerisation.

*Säurebehandlung:* 3 h, RT, 1 M HCl

*Katalysator:*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0,003 mmol)

*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA) (6 mmol); *molares Verhältnis* Al/Zr: 2000

*Polymerisation:* 10 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur: 50 °C,  
Polymerisationsdauer: 1 h, 200 ml Heptan.

Bez.	Anteil $\text{K}^+$ [%] KAK	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]
Hect-23	100	47	15667
Hect-31	60	55	18333
Hect-32	30	68	22667

\*KAK: Kationenaustauschkapazität

Der partielle Austausch der Zwischenschichtkationen ermöglicht es demnach das Schichtsilicat dahingehend zu modifizieren, dass Domänen mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen. Der Protonenaustausch erfolgt bevorzugt in den Natriumschichten, die Kaliumkationen bleiben dagegen weitgehend von einem Austausch gegen Protonen bzw. gegen Magnesiumionen aus der Oktaederschicht geschützt. Dies bietet interessante Möglichkeiten, beispielsweise bei einem partiellen Austausch gegen organische Kationen, die nach der Säureaktivierung in den Zwischenschichten verbleiben. Diese können einerseits in situ eine Delaminierung des Schichtsilicats an genau diesen Zwischenschichten während der Polymerisation im Polymer ermöglichen, andererseits wird die Affinität des Schichtsilicats zu der Polymermatrix vergrößert, so dass bei der Direktcompoundierung das Polymer vorwiegend in diese Zwischenschichten eindringen kann und damit auch eine gezielte Delaminierung in definierte Schichtpakete erfolgt.

## 5 Interkalation organischer Ammoniumsalze

### 5.1 Vollständiger Austausch des Zwischenschichtnatriums

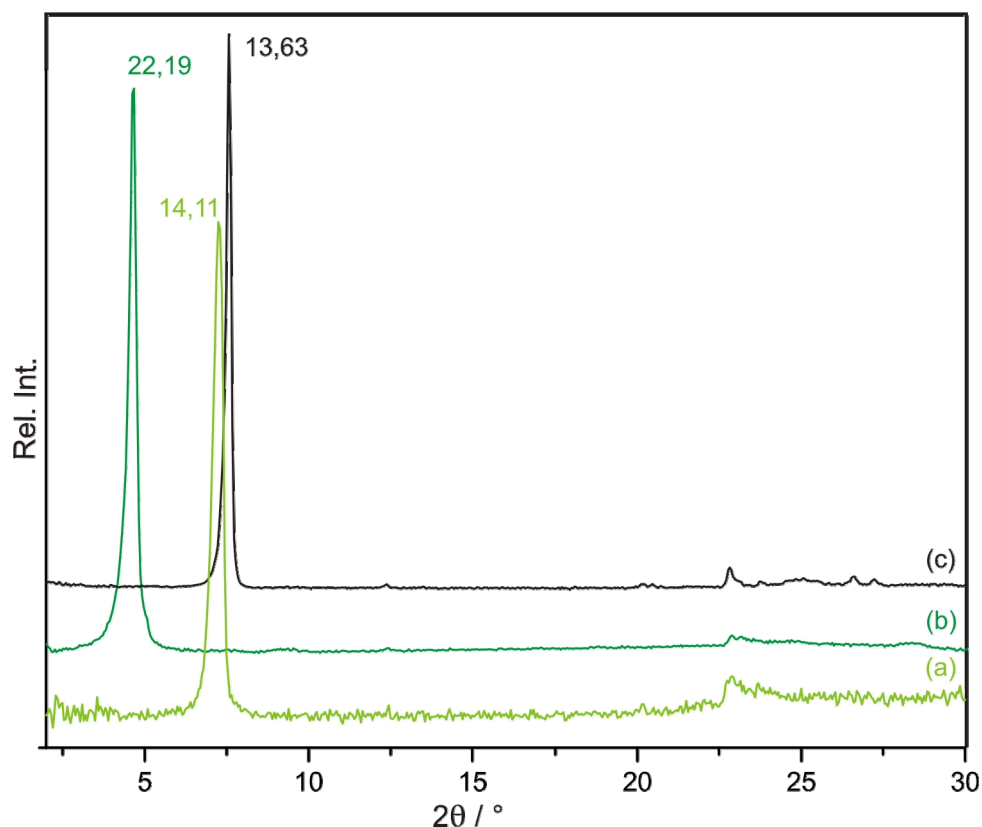
Für die Darstellung von Olefin-Schichtsilicat-Nanokompositen ist eine Modifizierung der Tonminerale notwendig, da ansonsten eine Interkalation der hydrophoben Polymerketten in den hydrophilen Zwischenschichtraum nicht möglich ist. Außerdem müssen die Grenzflächenspannungen zwischen Matrix und Füllstoff angepasst werden. Zusätzlich weiten langkettige organische Ammoniumsalze den Zwischenschichtraum auf und erleichtern auf diese Weise das Eindringen der Monomere sowie das der Polymerketten zwischen die Silicatlamellen.<sup>[113,114]</sup>

Aus diesem Grund wurden bei dem Na-Hectorit die gesamten Natriumionen gegen organische Ammoniumionen ausgetauscht. Um ein genaues Bild über den Einfluss der organischen Kationen auf die Aktivität des Trägermaterials zu gewinnen wurden die unterschiedlichsten Ammoniumionen getestet, wie das kleine kugelige **Tetramethylammoniumkation** TMA, im Gegenzug dazu das **Trimethylammoniumhexadecylkation** TMAHD mit einer langen Alkylkette, sowie das **2-Hydroxyethyl-dimethylammoniumhexadecylkation** HEDMAHD mit einer Hydroxylgruppierung in der Kopfgruppe und das ungesättigte **Trimethylammoniumundecen** TMAUD.

Sämtliche Schichtsilicatproben, bei denen die gesamten Zwischenschichtkationen gegen organische Ammoniumionen ausgetauscht wurden erwiesen sich, nach der üblichen Behandlung mit Salzsäure, als inaktiv in der heterogenen Ethenpolymerisation. Dies steht in Übereinstimmung mit den Forschungsergebnissen von *Breen* et al. die zeigen, dass Alkylammoniumionen im Zwischenschichtraum das Schichtsilicat vor dem Angriff der Säure schützen. Je länger die Alkylketten der Ammoniumkationen sind, desto schwerer erweist es sich die Tonminerale zu aktivieren. *Breen* nennt dafür zwei Faktoren, zum einen die verminderte Fähigkeit der Silicate in wässrigen Medien zu quellen, wodurch eine Aufweitung des Zwischenschichtraums verhindert wird. Zum anderen hemmen die organischen Ammoniumionen ein Eindringen der Protonen in die Zwischenschichten und somit

auch einen Angriff auf die Oktaederstruktur des Silicats.<sup>[27,115]</sup> Hectorite, mit einem vollständig organophilierten Zwischenschichtraum zeigen demnach das gleiche Verhalten wie der oben besprochene Cs-Hectorit (Kapitel: 4.1, Abbildung 50).

Es ist zudem unerheblich, ob die Austauschreaktion vor oder nach der Säureaktivierung durchgeführt wird. Entsprechend dem Austausch der Zwischenschichtionen gegen Kalium nach vorheriger Säurebehandlung, geht auch nach der Einlagerung der unterschiedlichsten organischen Ammoniumionen die Aktivität des zuvor säureaktivierten Hectorits für die heterogene Olefinpolymerisation verloren (Kapitel: 4.2). Die durch Säurebehandlung entstandene Brønstedt-Acidität des Silicats wird folglich durch den Kationenaustausch mit organischen Ammoniumverbindungen zerstört und das Schichtsilicat ist nicht mehr in der Lage ein aktives Katalysatorsystem zu bilden.



**Abbildung 57:** Pulverdiffraktogramme von säurebehandeltem Na-Hectorit (a), säurebehandeltem TMAHD-Hectorit (b) und säurebehandeltem TMA-Hectorit (c).



Auch *Moronta* et al. beobachten bei einem Austausch der Zwischenschichtkationen von zuvor säurebehandeltem Montmorillonit gegen Tetramethylammoniumionen (TMA) einen signifikanten Rückgang der Protonenkonzentration in den Zwischenschichten und damit der Brønstedt-Acidität des Schichtsilicats. Findet der Austausch vor der Säurebehandlung statt, ist erst mit der 10-fachen Konzentration an HCl eine annähernd gleiche Reaktion der Säure mit dem Schichtsilicat zu verzeichnen (im Vergleich zu unausgetauschten Montmorillonit). Außerdem haben *Moronta* et al. festgestellt, dass je größer der Alkylrest des organischen Kations ist, desto schwerer ist ein Angriff der Säure auf die Struktur des Schichtsilicats möglich.<sup>[116]</sup>

Auch aus den Pulverdiffraktogramm der organophilierten Hectoritproben (Abbildung 57) ist zu ersehen, dass keine Säureaktivierung der Hectorite stattgefunden hat, da keine Verschiebung des 001-Reflexes zu verzeichnen ist, was normalerweise für einen Austausch der Ammoniumionen gegen Protonen bzw. Magnesiumkationen sprechen würde.

## 5.2 Partieller Austausch des Zwischenschichtnatriums

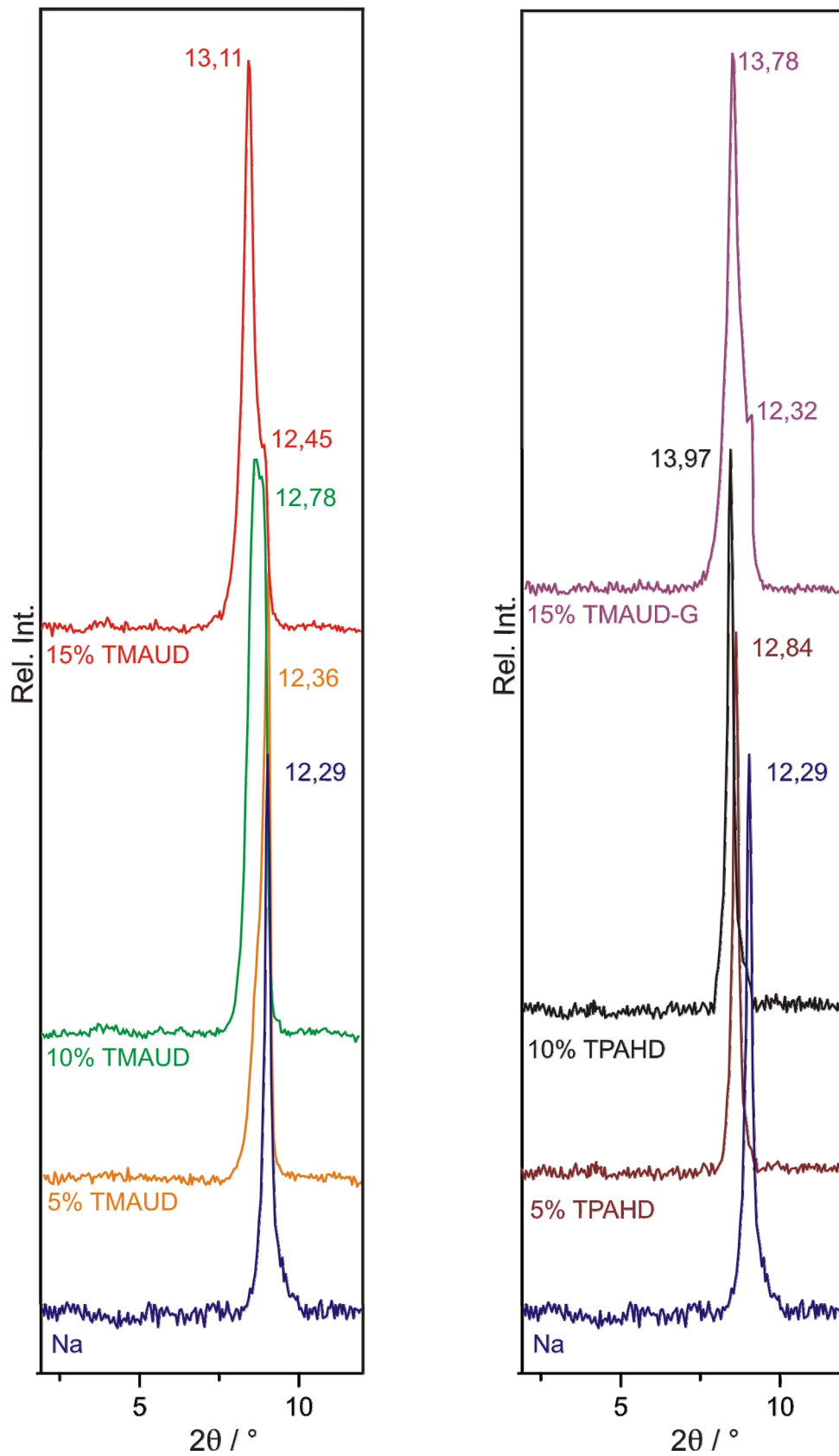
Da durch vollständigen Austausch der Zwischenschichtkationen gegen organische Ammoniumionen keine aktiven heterogenen Katalysatorsysteme gewonnen werden konnten, wurden die Natriumionen nur partiell gegen Ammoniumionen ausgetauscht und das so erhaltene Schichtsilicat im Anschluss mit Säure behandelt.

Durch den partiellen Austausch kommt es zu zwei unterschiedlichen, segregierten Zwischenschichträumen in dem Schichtsilicat, wobei die verbleibenden Natriumzwischenschichten im wässrigen Medium quellfähig sind und demzufolge auch hier der Angriff der Säure stattfinden kann. Im Gegensatz zu den vollständig organophilierten Zwischenschichten, die durch die verminderte Quellfähigkeit ein Eindringen der Protonen in den Zwischenschichtraum erschweren und somit auch den Angriff auf die Oktaederstruktur des Schichtsilicats (Kapitel: 4.1).

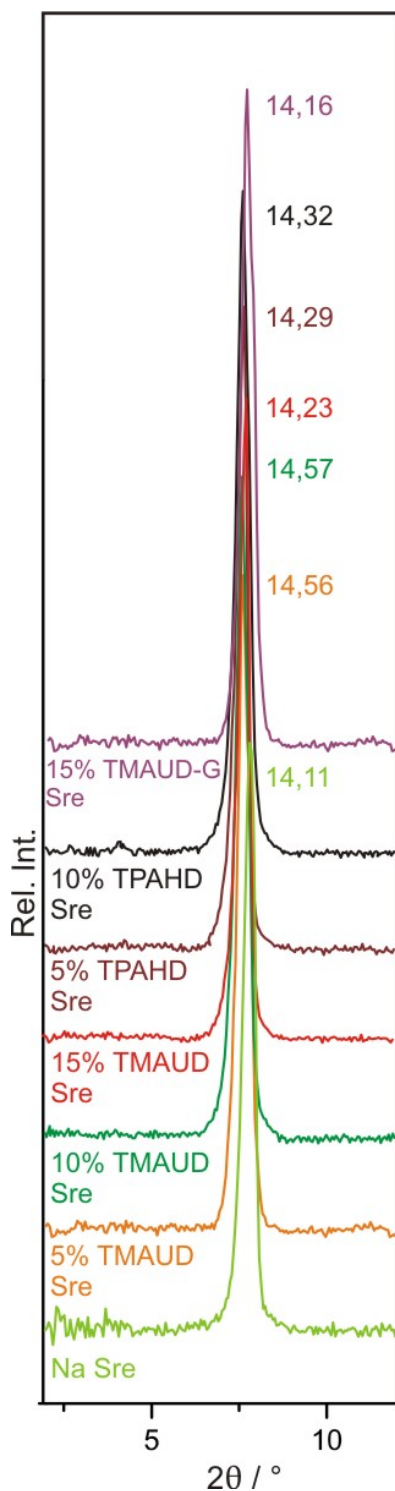
Für den partiellen Austausch wurde das **Tripentylammoniumhexadecylkation** TPAHD auf Grund der großen Kopfgruppe gewählt, sowie das ungesättigte **Trimethylammoniumundecen**kation TMAUD und die gesättigte Variante das **Trimethylammoniumundecan**kation TMAUD-G um zusätzlich Erkenntnisse über eine eventuelle Einbindung der Doppelbindung des Ammoniumsalzes in das Polymer zu gewinnen.

Abbildung 58 zeigt die Pulveraufnahmen der partiell getauschten Na-Hectorite, bei den TMAUD-Hectoriten ist eine Verschiebung des *001*-Reflexes zu größeren *d*-Werten je nach Substitutionsgrad festzustellen, auf Grund der statistischen Wechsellagerung von organophilierten Zwischenschichten ( $d \approx 22 \text{ \AA}$ ) mit Na-Zwischenschichten ( $d = 12,29 \text{ \AA}$ ).

Das gleiche Bild (Abbildung 58) liefern auch die Hectorite in denen die Natriumkationen partiell gegen Tripentylammoniumhexadecyl TPAHD und Trimethylammoniumundecan TMAUD-G getauscht wurden.



**Abbildung 58:** Pulverdiffraktogramme der unterschiedlichen partiell mit Ammoniumkationen getauschten Na-Hectorite.



**Abbildung 59:** Pulverdiffraktogramme der unterschiedlichen partiell mit Ammoniumkationen getauschten Na-Hectorite nach Säurebehandlung.

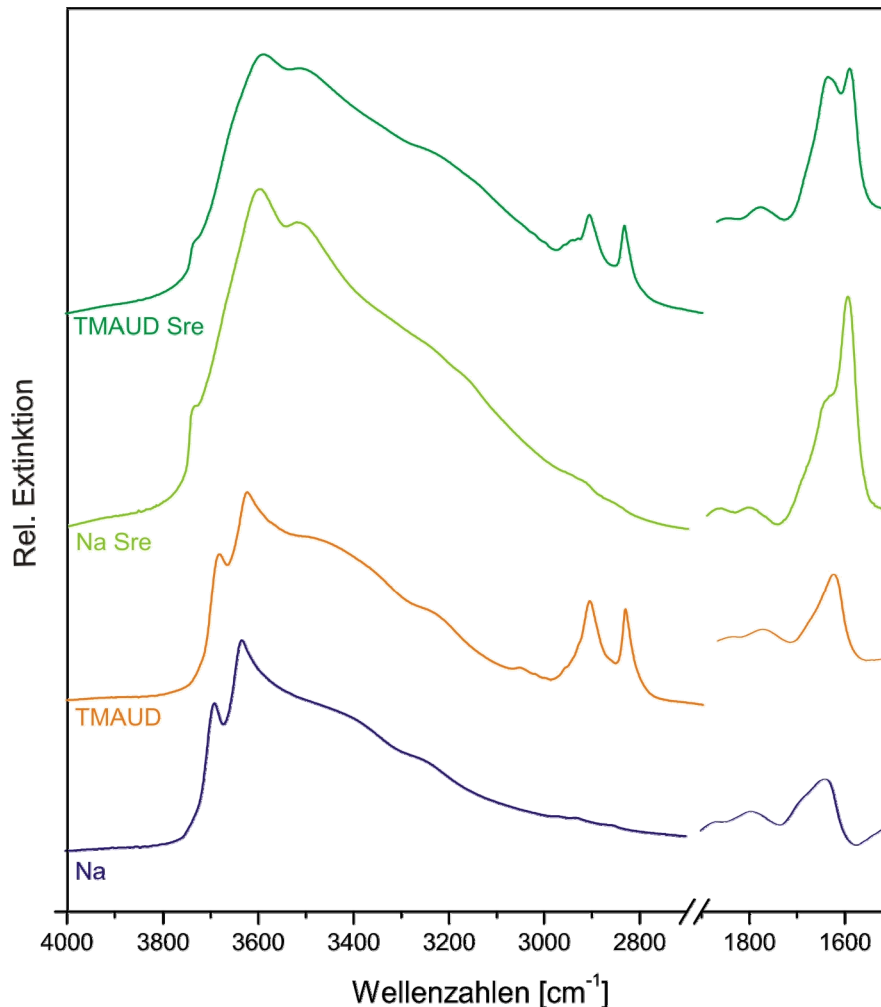
Nach der Aktivierung der Hectoritproben mit 1 M Salzsäure für 3 h bei Raumtemperatur weisen die gesamten Materialien einen Zwischenschichtabstand im Bereich von 14,5 Å auf. Diese Erhöhung des Zwischenschichtabstandes zeigt, dass auch bei den partiell gegen Ammoniumkationen getauschten Na-Hectoriten die Natriumionen aus den Zwischenschichten herausgelöst und von Protonen sowie von Magnesiumkationen aus der Oktaederschicht ersetzt wurden.

Ob die Säure auch die organophilierten Schichten attackiert, die normalerweise das Eindringen der Protonen und damit den Angriff der Oktaederstruktur erschweren, kann anhand der Pulverdiffraktogramme nicht eindeutig festgestellt werden, da der 001-Reflex der organischen Zwischenschichten in der statistischen Wechsellagerung nicht detektiert werden kann. Auch aus der Lage des statistischen Wechsellagerungspeaks kann keine Aussage über einen Angriff der Säure auf die organophilierten Zwischenschichten getroffen werden.

Die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 60) der mit 5 % TMAUD organophilierten Hectorite zeigen jedoch, dass nach der Behandlung mit Salzsäure die organischen Anteile in den Schichtsilicaten erhalten bleiben.

Die neu hinzugekommene Streckschwingungsbande im Wellenzahlenbereich  $2960\text{ cm}^{-1}$  bis  $2850\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für CH-Gruppierungen, was die Einlagerung der organischen Ammoniumionen in den

Zwischenschichtraum belegt. Auch nach dreistündiger Behandlung mit Salzsäure ist die Bande noch deutlich im DRIFT-IR-Spektrum zu erkennen (Abbildung 60, TMAUD Sre).



**Abbildung 60:** Vergleich der DRIFT-IR-Spektren von 5% TMAUD-ausgetauschtem Na-Hectorit, vor (TMAUD) und nach der Säurebehandlung (TMAUD Sre), mit Na-Hectorit (Na) und säurebehandeltem Na-Hectorit (Na Sre).

Im OH-Streckschwingungsbereich, von 4000 bis 2900  $\text{cm}^{-1}$ , sind bei dem organisch modifizierten Hectorit ebenfalls deutliche Veränderungen im DRIFT-IR-Spektrum durch den Angriff der Säure auf das Schichtsilicat zu registrieren. Durch die Entstehung der tangling Tetraederschicht bzw. von amorpher Kieselsäure wird die Si-O-Streckschwingungsbande verstärkt und zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Außerdem entstehen durch die Säurebehandlung in diesen Bereichen freie SiOH-Gruppen im Silicat ( $3740\text{ cm}^{-1}$ ). Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie auch die Streckschwingungsbande des Zwischenschichtwassers sind dem breiten Bereich bei  $3600\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen. Entsprechend wird die Deformationsschwingungsbande des Materials bei ca.  $1630\text{ cm}^{-1}$  deutlich stärker im Vergleich zum unbehandelten 5 % TMAUD-getauschten Hectorit.

Alle partiell organophilisierten Hectoritproben sind nach der Säureaktivierung in der Lage ein aktives Katalysatorsystem für die heterogene Olefinpolymerisation zu bilden (Tabelle 21). Auf Grund des nur geringen Anteils an organischen Kationen ist demzufolge eine Aktivierung durch Einwirkung der Säure möglich.

**Tabelle 21:** Übersicht der Polymerisationsaktivitäten von säurebehandeltem  $Z^+$ -Hectorit in der Ethenpolymerisation.

*Säurebehandlung:* 3 h, RT, 1 M HCl

*Katalysator:*  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0,003 mmol)

*Cokatalysator:* Triisobutylaluminium (TIBA) (6 mmol); *molares Verhältnis Al/Zr:* 2000

*Polymerisation:* 10 bar Ethendruck, Polymerisationstemperatur:  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  
Polymerisationsdauer: 1 h, 200 ml Heptan.

Bez.	ZSK	Anteil $Z^+$ [%] KAK*	Ausbeute [g]	Aktivität [kgPE/molZr·h]
Hect-39	TMAUD	5	59	19667
Hect-40		10	34	11333
Hect-41		15	10	3333
Hect-38		100	—	—
Hect-42	TMAUD-G	15	21	7000
Hect-43	TPAHD	5	41	13667
Hect-44		10	19	6333

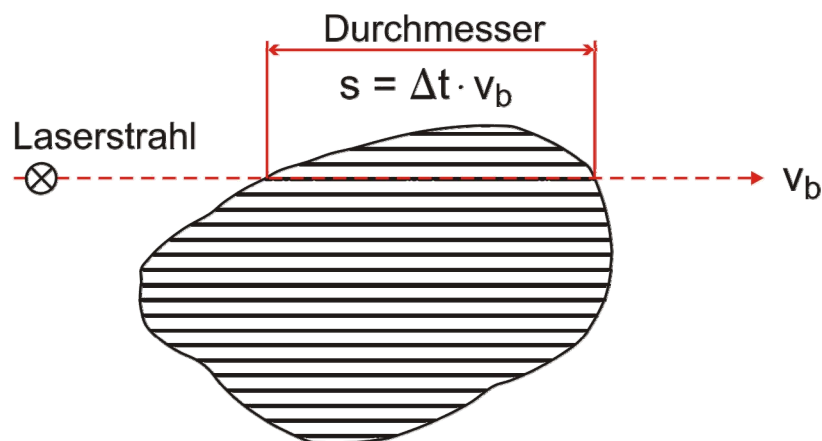
\* $Z^+$ : Trimethylammoniumundecen TMAUD; Trimethylammoniumundecan TMAUD-G;  
Tripentylammoniumhexadecyl TPAHD

Es ist jedoch auffällig, dass mit steigendem Gehalt an organischen Zwischenschichtkationen die Aktivität in der heterogenen Olefinpolymerisation, bei üblichen Säureaktivierungsbedingungen, sinkt (Tabelle 21), was an der gehemmten Quellfähigkeit und damit auch Zugänglichkeit der organischen Zwischenschichten liegt. Um die höher organophilisierten Hectorite für die heterogene Metallocenkatalyse von Olefinen zu aktivieren sind die gewählten Säurebehandlungsbedingungen anscheinend nicht optimal. Um eine Aktivierung zu erzielen müssen evtl. andere Bedingungen für die Säurebehandlung, wie Zeit-, Konzentrations- oder Temperaturänderung, herrschen, die speziell für das jeweilige Material getestet werden muss.

Ob die Alkylengruppierung der TMAUD-getauschten Hectorite in die Polymerketten eingebaut wird, kann weder anhand der IR- noch der Festkörper-MAS-NMR-Spektren ermittelt werden, da bereits bei Vermessung der reinen Trägermaterialien keine Doppelbindungsgruppierung mehr detektiert werden kann auf Grund des geringen Anteils dieser in den Schichtsilicaten, geschweige denn im Kompositmaterial.

### 5.3 Dispergierfähigkeit des heterogenen Katalysatorsystems

Die Partikelgrößenverteilung des heterogenen Katalysatorsystems in dem Polymerisationslösungsmittel Heptan wurde am LabMax mittels **Focused Beam Reflectance Measurement FBRM** ermittelt. Hierzu taucht eine Lasersonde im Winkel von  $45^\circ$  in die turbulent gerührte Dispersion, die Laseroptik rotiert während der Messung mit 4500 U/min mit konstanter Tangentialgeschwindigkeit, wobei die Sehnenlänge eines Teilchens aus der Dauer der Rückreflexion (Abbildung 61) berechnet werden kann. Bei dieser Methode ist zu beachten, dass es sich zwar um eine schnelle und einfache Messung handelt, bei der jedoch immer nur die Sehnenlänge eines Partikels gemessen wird, welche nicht mit dem Teilchendurchmesser gleichzusetzen ist.

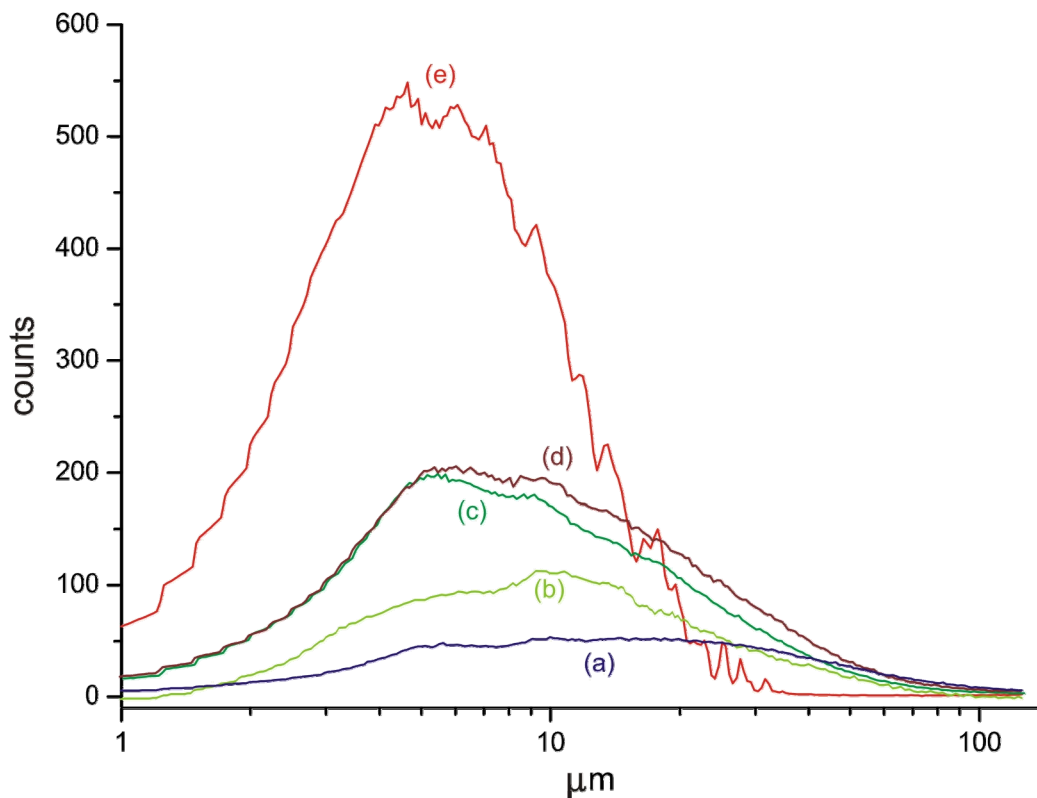


**Abbildung 61:** Focused Beam Reflectance Measurement FBRM.

Auf diese Weise kann allerdings der Agglomerationsgrad der Silicatpartikel des heterogenen Katalysatorsystems in dem für die Ethenpolymerisation relevanten Lösungsmittel abgeschätzt werden.

Dazu wurden unterschiedlich modifizierte Trägermaterialien mit dem Cokatalysator TIBA und dem Präkatalysator  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  belegt und für 1 h in Heptan bei 700 rpm im LabMax gerührt, entsprechend der Bedingungen im Autoklaven. Als Vergleich für alle Systeme wurde säurebehandelter Na-Hectorit (Abbildung 62, a) getestet, der eine sehr breite Partikelgrößenverteilung von ca. 3 bis 60  $\mu\text{m}$  aufweist.





**Abbildung 62:** FBRM-Partikelgrößenverteilungskurven von Na-Hectorit (a), 5% TMAUD-Hectorit (b), 15% TMAUD-Hectorit (c), 15% TMAUD-G-Hectorit (d) und 60% K-Hectorit microfluidized (e).

Um eine bessere Dispergierfähigkeit des Schichtsilicats in Heptan zu testen wurde partiell organophilierter Na-Hectorit, 5 % TMAUD-Hectorit (b), 15 % TMAUD-Hectorit (c) und 15 % TMAUD-G-Hectorit (d) mit der FBRM-Methode vermessen. Die Modifikation mit organischen Ammoniumionen hat zum einen eine engere Partikelgrößenverteilung zur Folge und zum anderen eine Verschiebung des Maximums der Verteilungskurve zu niedrigeren Partikelgrößen hin.

Das heterogene Katalysatorsystem mit 5 % Trimethylammoniumundecenationen (b) im Zwischenschichtraum weist Partikel in der Größenordnung von ungefähr 2 µm bis ca. 30 µm auf, mit einem Maximum der Verteilungskurve von etwa 10 µm (Abbildung 62).

Durch die Erhöhung des Anteils an organischen Ammoniumionen im Zwischenschichtraum von 5 % TMAUD-Kationen auf 15 % (b, c) nimmt die Dispergierfähigkeit des heterogenen Katalysatorsystems weiter zu, wobei kein

signifikanter Unterschied zwischen dem ungesättigten und dem gesättigten Ammoniumkation festgestellt werden kann (15 % TMAUD-Hectorit **c**, 15 % TMAUD-G-Hectorit **d**). Die Partikelgröße der zu 15 % organophilierten Hectorite liegt im gleichen Bereich wie bei dem 5 % TMAUD-Hectorit (**b**), das Maximum der Kurven ist jedoch zu kleineren Werten (ca. 4  $\mu\text{m}$ ) hin verschoben (Abbildung 62).

Bei dem letzten getesteten Katalysatorsystem wurden zuerst 60 % der Zwischenschichtnatriumkationen gegen Kaliumkationen ausgetauscht und anschließend der 60 % K-Hectorit im Microfluidizer in 50 Zyklen dispergiert. Eine Quellung im Zwischenschichtraum erfolgt nur in den Natriumzwischenschichten. Mittels gezieltem Austausch der Zwischenschichtkationen gegen nichtquellfähige Kationen kann eine Trennung der Silicatschichten nur zwischen bestimmten Schichten erreicht werden. Dagegen bleibt die laterale Ausdehnung der Teilchen von dieser Methode weitgehend unbeeinflusst.

Im Anschluss an die Dispergierung im Microfluidizer wurde die 60 % K-Hectorit-Probe gefriergetrocknet, um eine erneute Agglomeration der Partikel beim Trocknungsvorgang zu verhindern. Das heterogene Katalysatorsystem mit diesem Trägermaterial (**e**) zeigt in der Partikelgrößenverteilungsmessung die engste Verteilung aller vermessenen Proben (ca. 1 – 20  $\mu\text{m}$ ) mit einem Maximum bei ungefähr 5  $\mu\text{m}$ .

Somit erweist sich die Methode der Vordispergierung des Systems im Microfluidizer als die effektivste um die Partikelgröße der Agglomerate herabzusetzen. Im Gegensatz dazu ist die Verteilung bei den organophilierten Proben immer noch sehr breit, was durch eine weitere Erhöhung des Anteils an organischen Ammoniumionen verbessert werden könnte. Diese Systeme sind zwar weniger aktiv in der heterogenen Olefinpolymerisation als die mit reinem säurebehandeltem Na-Hectorit, aber auf Grund der engeren Partikelgrößenverteilung und vor allem durch die verbesserte Anbindung an die Polymermatrix, in Folge der Organophilierung der Zwischenschichten, sind diese Trägermaterialien interessant zur Herstellung von Masterbatches für Polyethen.

## **6 Charakterisierung der Polymere**

Das Ziel bei der Herstellung von Nanokomposit-Werkstoffen ist die Darstellung neuartiger Kunststoffe mit den unterschiedlichsten verbesserten Materialmerkmalen, wie mechanischen Eigenschaften, Barrierewirkungen oder flammhemmenden Charakteristiken. Als Ursache für die höhere Festigkeit von Nanokompositen und deren optimierten weiteren Eigenschaften ist der Nanometermaßstab ( $< 100 \text{ nm}$ ) der darin enthaltenen Partikel zu sehen (Kapitel: 1).<sup>[7]</sup>

Der besondere Vorteil von Polymer-Nanokompositen mit Schichtsilicaten liegt darin, dass schon bei sehr geringen Additivkonzentrationen von ungefähr 3 Gew.-% das Polymer einzigartige Optimierungen erlangt. Durch den geringen Gewichtsanteil an Schichtsilicaten als Füllstoff steigt die Dichte des Materials kaum an, was für einige Anwendungen, zum Beispiel im Automobil- und Flugzeugbau, ideal ist. Die Nanokomposit-Werkstoffe erweisen sich aus diesen Gründen als konkurrenzfähige Materialien für unterschiedliche Keramiken und Metalle.<sup>[64]</sup>

Durch ein Eindringen des Polymers in den Zwischenschichtraum der Schichtsilicate können einzelnen Schichten aufgeweitet (Interkalation) und schließlich idealerweise sogar in einzelne Lammellen getrennt werden (Delaminierung).<sup>[11,64]</sup>

Die gängigste Syntheseroute zur Herstellung von Polymer-Nanokompositen ist die Schmelzinterkalation, dabei wird das Schichtsilicat durch Direktcompoundierung im Extruder in der Schmelze in das Polymer eingearbeitet. Die Compoundierung verläuft umso einfacher und damit auch schneller, je größer die Affinität des Schichtsilicats zu der Polymermatrix ist.<sup>[113,117]</sup>

Die besten Ergebnisse für eine homogene Verteilung des Silicats und eventuell auch einer Delaminierung im Polymer werden jedoch mit einer in situ Polymerisation erzielt, dabei ist das Schichtsilicat eine Komponente des Katalysator-Monomer-Gemisches, entweder einfach als Additiv oder als Träger für ein heterogenes Katalysatorsystem. Durch Modifizierung des Silicats mit organischen Kationen kann

Monomer zwischen die Schichten diffundieren und die Polymerisation wird dann dort gestartet. Die wachsenden Polymerketten üben einen sterischen Druck auf die Silicatlamellen aus, was im besten Falle zu einer Delaminierung führen kann.<sup>[118-120]</sup>

Die Immobilisierung des Cokatalysators auf dem Trägermaterial gewährleistet eine gute Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix, was einen wichtigen Gesichtspunkt für die Verbesserung der Materialeigenschaften des Werkstoffs darstellt. Dadurch können heterogene Hectorit-Katalysatorsysteme, die nur eine geringe Polymerisationsaktivität aufweisen, durch die Polymerketten, die an das Silicat gebunden sind, hervorragend als Masterbatch für die Direktcompoundierung eingesetzt werden (Abbildung 12, Abbildung 13, Kapitel: 2.2).

Im Folgenden werden die hergestellten Polyethenproben auf ihre mechanischen Eigenschaften sowie auf die Anbindung des Schichtsilicats an das Polymer hin näher beleuchtet.

## 6.1 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

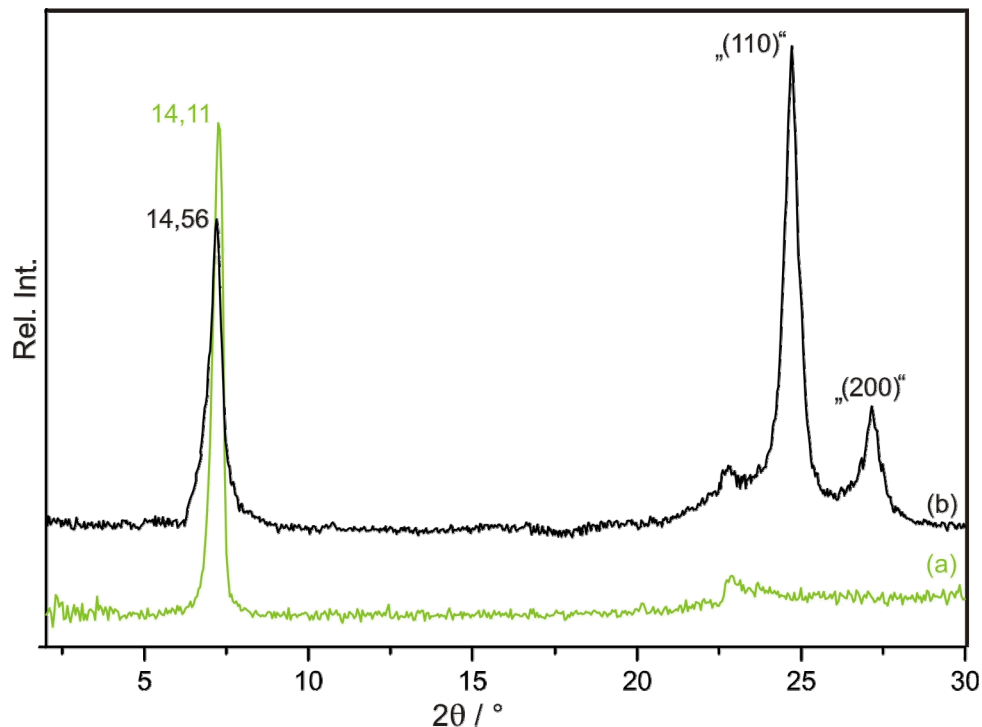
Mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie können strukturelle Veränderungen des Schichtsilicats durch das Einbetten in das Polymer aufgeklärt werden. Die Lage des 001-Reflexes wird durch Interkalation der Polymerketten in dem Zwischenschichtraum zu höheren d-Werten verschoben.

Die Methode ist jedoch kritisch zu betrachten. Durch die Einlagerung des Schichtsilicats in das Polymer nimmt der Grad der kohärenten Stapelung der Schichten ab, was in den Pulverdiffraktogrammen zum einen zu Peakverbreiterung und zum anderen zu einem Intensitätsverlust führt. Stark aufgeweitete (delaminierte) Schichten sind demzufolge nicht mehr nachzuweisen. Zudem hat die Einbettung des Schichtsilicats in die Polymermatrix einen Verdünnungseffekt sowie eine Verringerung der Textur des Schichtsilicats zur Folge, wodurch kleine Anteile an nicht interkalierten Schichten nicht mehr detektiert werden können. Bei einem Trägeranteil von kleiner ca. 5 Gew-% im Polymer-Nanokomposit sind somit in der Regel die charakteristischen Schichtsilicatreflexe nicht mehr zu finden, und es kann keine Unterscheidung zu delaminierten Strukturen getroffen werden.

Aus diesen Gründen wurden ausschließlich die Pulveraufnahmen von Polymeren mit hohem Trägeranteil zur Charakterisierung der Polyethen-Schichtsilicat-Komposite herangezogen, da hier das Schichtsilicat noch detektiert werden kann.

In Abbildung 63 werden die Pulveraufnahmen von säurebehandeltem Na-Hectorit und einer heterogen katalysierten Polyethenprobe mit 6,7 Gew.-% Trägeranteil im Polymer (**Hect-PE5**) gegenübergestellt.

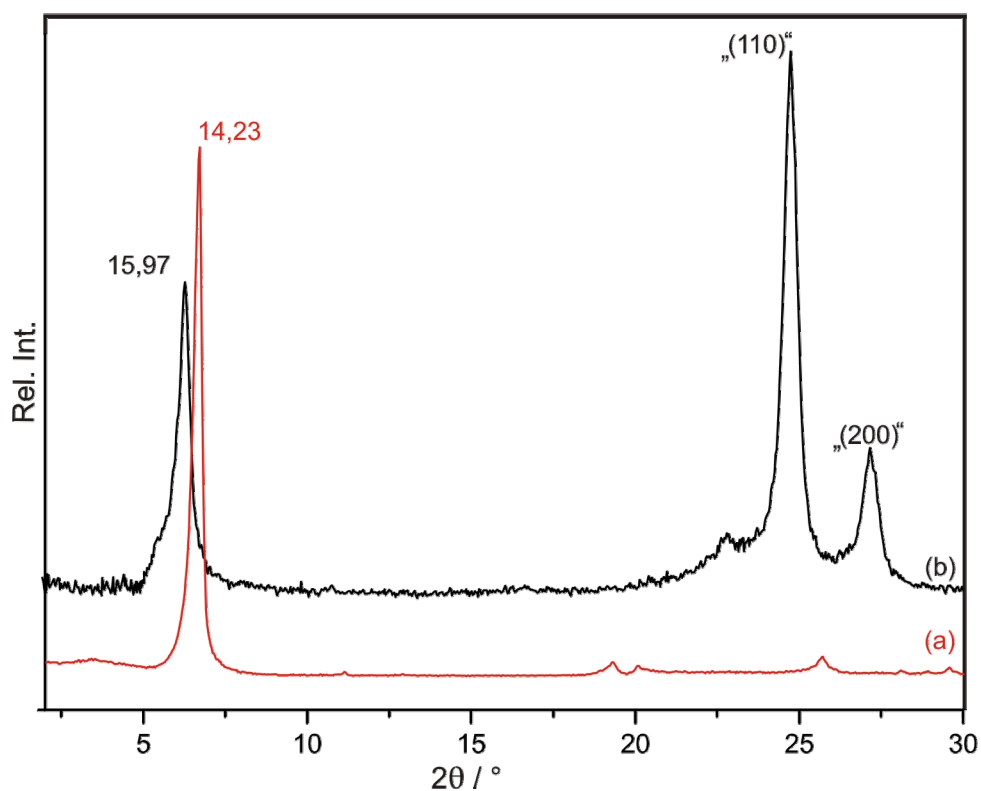
Die für teilkristallines Polyethen typischen Reflexmuster sind in dem Pulverdiffraktogramm deutlich zu erkennen, bestehend aus dem amorphen Halo, der den amorphen Strukturbereichen in dem Polymer zuzuordnen ist und zwei scharfen Signalen, die von den kristallinen Bereichen des Polyethens (parallel Ausrichtung der Polymerketten) hervorgerufen werden. Die beiden Reflexe „(110)“ und „(200)“ sind charakteristisch für die kristallisierten Anteile der Polymerketten in Polyethen.<sup>[121,122]</sup>



**Abbildung 63:** Pulverdiagramme von säurebehandeltem Na-Hectorit (3h, 1M HCl, RT) (a) und **Hect-PE5** mit einem Trägeranteil von 6,7 Gew.-% (b).

Das Schichtsilicat ist noch deutlich im Polymer zu erkennen. Der Schichtabstand ist marginal von 14,11 Å auf 14,56 Å vergrößert, ob das auf eine Aufweitung durch das Polymer zurückzuführen, ist kann nicht eindeutig abgeleitet werden. Eine Interkalation des Polyethens in den Zwischenschichtraum scheint aber unwahrscheinlich.

Aus diesem Grund wird das Pulverdiffraktogramm von teilweise mit **Trimethylammoniumundecen**kation TMAUD ausgetauschtem Na-Hectorit, 15 % TMAUD-Hectorit und der zugehörigen Polyethenprobe (10,0 Gew.-% Trägeranteil, **Hect-PE15**) verglichen. Auch hier ist der 001-Reflex noch deutlich zu detektieren, er ist jedoch stärker zu höheren d-Werten (15,97 Å) verschoben als bei reinem Na-Hectorit als Trägermaterial.

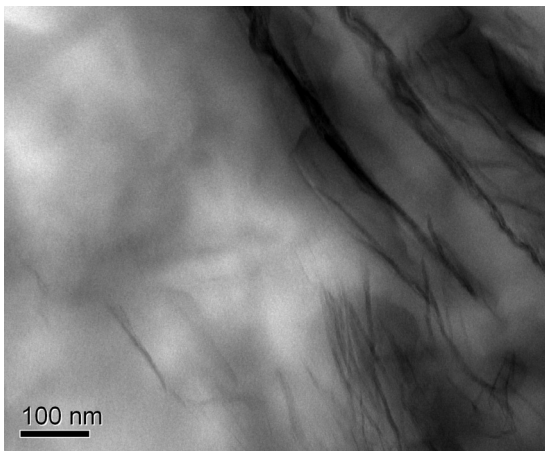


**Abbildung 64:** Pulverdiagramme von säurebehandeltem 15 % TMAUD-Hectorit (3h, 1M HCl, RT) (a) und **Hect-PE15** mit einem Trägeranteil von 10,0 Gew.-% (b).

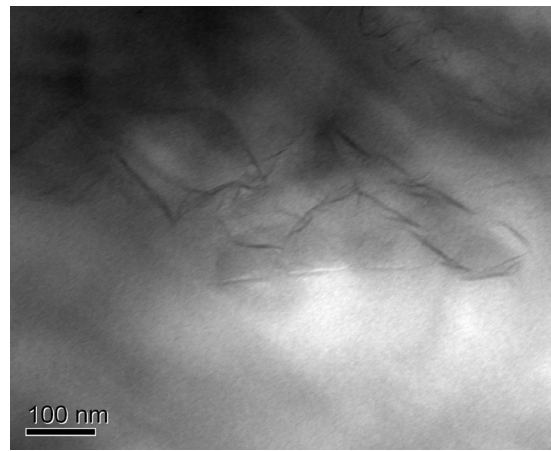
Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch die organophilierten Zwischenschichten in dem 15 % TMAUD-Hectorit eine Interkalation der Polymerketten in den Zwischenschichtraum des Schichtsilicats ermöglicht wird.

## 6.2 Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen

Inwieweit eine Interkalation von Polymer in den Zwischenschichtraum der Silicate erfolgt, kann eindeutig nur mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) des Komposits festgestellt werden, da bei geringen Trägeranteilen (< 5 Gew.-%) kein 001-Reflex in den Pulverdiffraktogrammen mehr detektiert werden kann.



**Abbildung 65:** TEM-Aufnahme von in situ katalysiertem Polyethen **Hect-PE5** mit Na-Hectorit als Träger (100 nm).



**Abbildung 66:** TEM-Aufnahme von in situ katalysiertem Polyethen **Hect-PE15** mit 15 % TMAUD getauschten Na-Hectorit als Träger (100 nm).

Abbildung 65 und Abbildung 66 zeigen TEM-Aufnahmen der Verteilung von Na-Hectorit und organisch modifiziertem Na-Hectorit im Polymer (**Hect-PE5**, **Hect-PE15**). Die Anbindung des Schichtsilicats an das Polyethen ist sehr gut, da ansonsten helle Stellen (Löcher) an den Grenzflächen zwischen Schichtsilicat und Polymermatrix zu erkennen wären. Der partiell mit organischen Ammoniumionen ausgetauschte Na-Hectorit ist auf Grund der Hydrophobisierung besser in dem unpolaren Polyethen dispergiert, was deutlich im Vergleich der beiden Aufnahmen zu sehen ist.

Auffällig ist jedoch, dass auch schon beim reinen Na-Hectorit keine größeren Agglomerate (ca. 50 nm), im Gegensatz zu Montmorillonit, zu finden sind.<sup>[59]</sup>



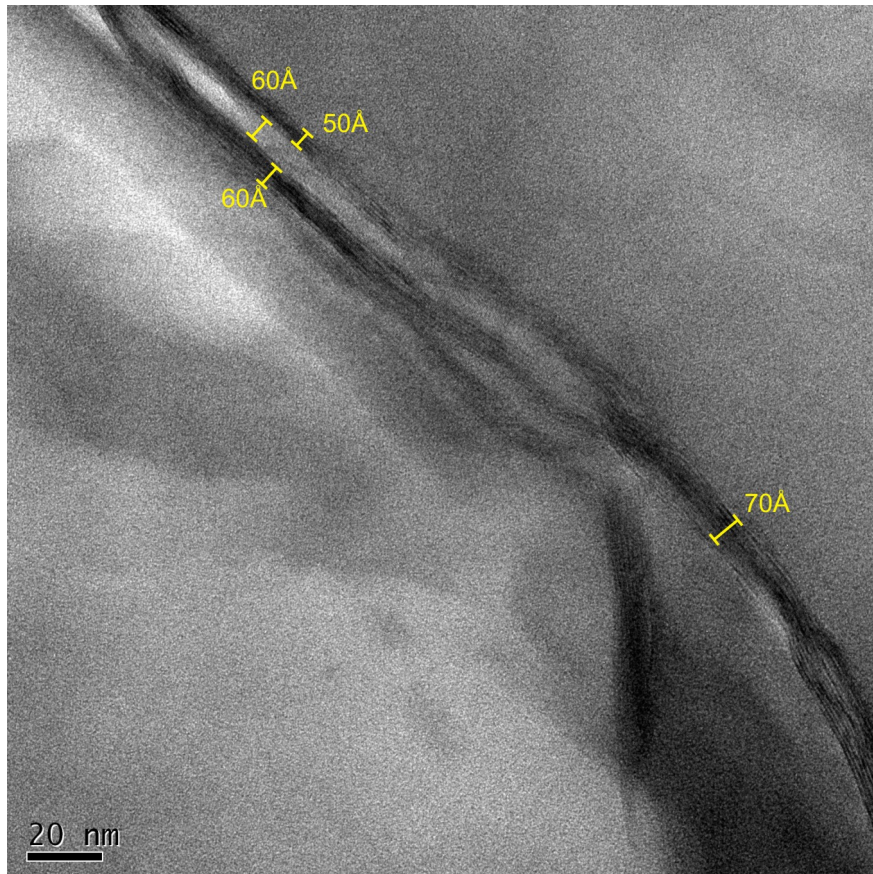


**Abbildung 67:** TEM-Aufnahme von in situ katalysiertem Polyethen mit Na-Hectorit **Hect-PE5** als Träger (50 nm).

Zoomt man weiter in die Probe hinein (Abbildung 67), ist zu erkennen, dass einzelne Schichtstapel mit einer Dicke von 30 – 60 Å, also 2 – 10 Lamellen, separiert voneinander in der Polymermatrix vorliegen. Teilweise befinden sich über 100 Å breite Polymereinschlüsse inmitten der Hectoritpartikel. Aus diesen Ergebnissen ist auch ersichtlich, warum es schwierig ist bei niedrigerem Trägeranteil mittels Pulverdiffraktometrie ein 001-Reflex mehr detektiert wird.

Eine Vergrößerung der TEM-Aufnahme von mit 15 % TMAUD modifizierten Na-Hectorit in Polyethen zeigt ein ähnliches Bild wie der reine Na-Hectorit. Es finden sich Schichtpakete von 30 – 60 Å, mit Polymereinschlüssen die teilweise eine Dicke

von  $< 60 \text{ \AA}$  aufweisen. Die Organophilierung von Na-Hectorit führt demzufolge nicht zu einem höheren Interkalationsgrad, sondern bedingt nur eine bessere Dispergierung und somit auch Verteilung des Trägermaterials im Polymer (Abbildung 66).



**Abbildung 68:** TEM-Aufnahme von in situ katalysiertem Polyethen **Hect-PE15** mit 15 % TMAUD getauschten Na-Hectorit als Träger(20 nm).

In den gesamten TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Silicatpartikel statistisch in der Polymermatrix verteilt sind. Für die Barrierewirkung in Polymer-Nanokompositen ist eine parallele Anordnung der einzelnen Silicatlamellen, bzw. Silicatschichten verantwortlich. In den TEM-Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass durch den Präparationsprozess dieser Proben keine parallele Ausrichtung der einzelnen Partikel erreicht werden kann.

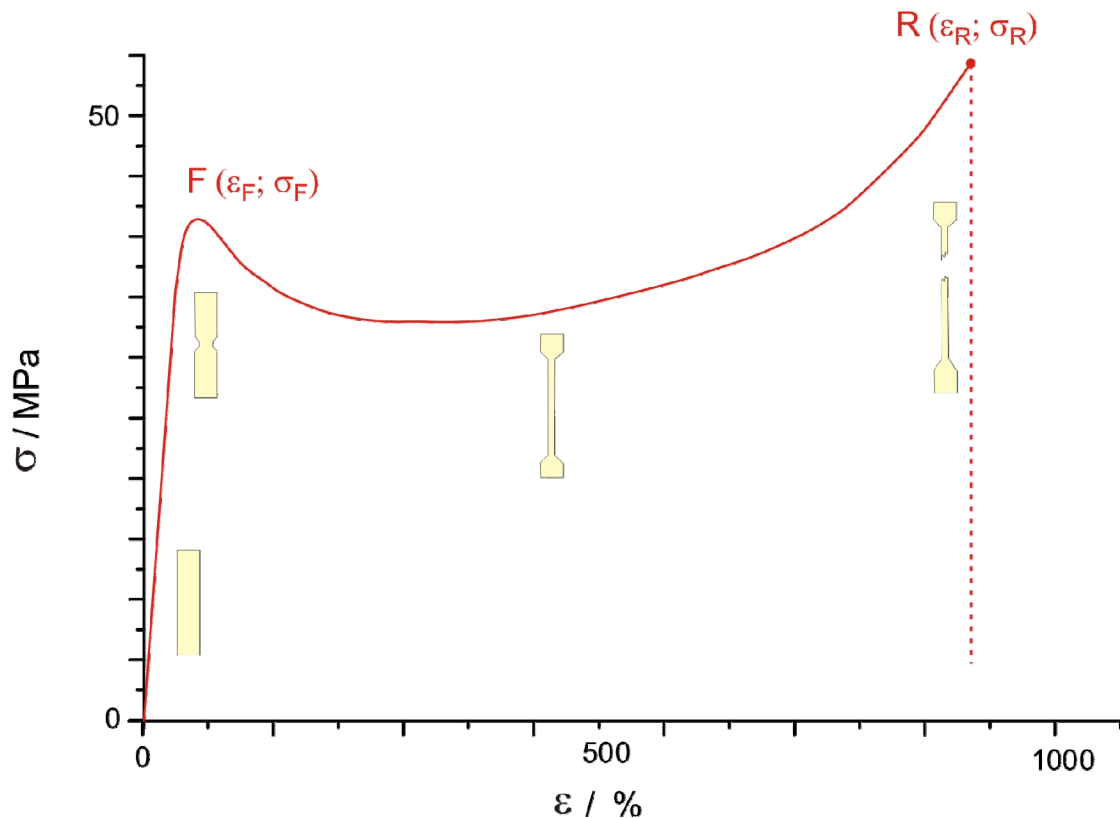
### 6.3 Mechanische Eigenschaften

In der vorliegenden Arbeit wurden auch die mechanischen Eigenschaften der Polyethen-Hectorit-Komposite untersucht, die nähere Informationen über die Elastizität und Festigkeit eines Werkstoffes liefern. Dafür wird das Material durch eine bestimmte Last deformiert, gemessen wird der Widerstand, den die Probe dieser Last entgegenbringt. Je nach Beanspruchung unterscheidet man z.B. Zug-, Biege-, Druck- und Scherfestigkeit.

Viele verschiedene Faktoren spielen bei der Erfassung von mechanischen Eigenschaften eine Rolle, wie z.B. Herstellungsverfahren, Gestalt und Größe des Prüfkörpers; Typ und Dauer der Beanspruchung; die Prüfgeschwindigkeit und natürlich auch die Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wird. Daher ist es äußerst wichtig genormte Messmethoden zu verwenden.

Im Folgenden werden die Zug-Dehnungs-Diagramme der unterschiedlichen Polyethenproben diskutiert. Abbildung 69 zeigt den typischen Kurvenverlauf für einen thermoplastischen Kunststoff. Im Anfangsbereich erfolgt ein linearer Anstieg in dem das Hookesche Gesetz erfüllt wird; die Spannung ist somit proportional zur Dehnung, wobei die Steigung  $\sigma/\epsilon$  der Elastizitätsmodul ist. Je größer ein Elastizitätsmodul, umso mehr Widerstand setzt ein Material seiner Verformung entgegen. Oberhalb der Elastizitätsgrenze ist die Verformung des Prüfkörpers irreversibel, da die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Polymerketten aufgelöst werden und dadurch die Kettensegmente voneinander abrutschen können, d.h. das Material beginnt zu fließen (Fließgrenze F). Die Fließgrenze bildet ein lokales Maximum, die Spannung nimmt mit zunehmender Verformung ab. Diese Abnahme der Spannung ist jedoch nur nominell, da sich ab diesem Punkt der Prüfkörper zu verjüngen beginnt, der sog. Teleskopeffekt, und eigentlich die Spannung auf den reellen jeweiligen Querschnitt normiert werden müsste.

Anschließend steigt die Spannung bei weiterer Dehnung wieder an, bis die Probe im Punkt R ( $\epsilon_R$ ;  $\sigma_R$ ) reißt.



**Abbildung 69:** Zug-Dehnungs-Diagramm von Polyethen Hect-PE5, mit 4,5 Gew.-% Na-Hectorit als Additiv.

In Tabelle 22 werden die Ergebnisse der Zugprüfungsversuche von Polyethenen mit verschiedenen Gewichtsanteilen an Na-Hectorit in der Polymermatrix sowie unterschiedlich modifizierten Na-Hectorit als Trägermaterial gegenübergestellt.

In Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur<sup>[123-126]</sup> ist mit einem Anstieg des Anteils an Na-Hectorit in den Polyethenproben auch ein Anstieg in den E-Modulen zu verzeichnen (**Hect-PE1** bis **Hect-PE5**). Durch den Einbau der Schichtsilicate in das Polymer wird im Vergleich zu der homogen mit MAO hergestellten Probe (**Homo-PE**) der E-Modul zuerst erniedrigt, was auch *Wirth* bei Polyethenproben mit Montmorillonit K10 als Trägermaterial beobachten konnte.<sup>[59]</sup> Ab einem Füllstoffgehalt von ca. 2 – 3 Gew.-% ist der E-Modul der Komposite, im Rahmen der Fehlergenauigkeit, entsprechend dem von homogen hergestellten PE und steigt bei 4,5 Gew.-% Additiv auf ein Maximum von 634 MPa an. Ab einem Füllstoffgehalt von 6,7 Gew.-% ist eine Stagnation im Anstieg festzustellen, dieses Phänomen wird ebenfalls von verschiedenen Arbeitsgruppen dokumentiert.<sup>[125]</sup>

**Tabelle 22:** Mechanische Eigenschaften von heterogen in situ - polymerisierten Polyethen mit unterschiedlichen modifizierten Na-Hectoriten als Trägermaterial.

Bez.	X [Gew.-%]	Träger	E-Modul [MPa]	$\sigma_R$ [MPa]	$\varepsilon_R$ [%]	$\sigma_F$ [MPa]	$\varepsilon_F$ [%]
Homo- PE <sup>[59]</sup>	—	—	572 ( $\pm 50$ )	35 ( $\pm 2$ )	1366 ( $\pm 106$ )	21	16
K10- PE <sup>[59]</sup>	5,0	Montmorillonit K10	415 ( $\pm 33$ )	34 ( $\pm 2$ )	839 ( $\pm 93$ )	18	17
Hect- PE1	1,7	Na-Hect Sre	438 ( $\pm 18$ )	30 ( $\pm 4$ )	928 ( $\pm 139$ )	23 ( $\pm 1$ )	15 ( $\pm 1$ )
Hect- PE2	2,5	Na-Hect Sre	501 ( $\pm 17$ )	42 ( $\pm 1$ )	1263 ( $\pm 125$ )	23 ( $\pm 1$ )	15 ( $\pm 1$ )
Hect- PE3	3,2	Na-Hect Sre	520 ( $\pm 30$ )	37 ( $\pm 3$ )	1016 ( $\pm 81$ )	24 ( $\pm 1$ )	15 ( $\pm 1$ )
Hect- PE4	4,5	Na-Hect Sre	634 ( $\pm 28$ )	27 ( $\pm 1$ )	985 ( $\pm 113$ )	22 ( $\pm 1$ )	13 ( $\pm 2$ )
Hect- PE5	6,7	Na-Hect Sre	599 ( $\pm 33$ )	25 ( $\pm 5$ )	778 ( $\pm 28$ )	25 ( $\pm 1$ )	14 ( $\pm 1$ )
Hect- PE6	2,0	60% K-Hect Sre Mikrofluidizer	451 ( $\pm 19$ )	36 ( $\pm 5$ )	1021 ( $\pm 97$ )	22 ( $\pm 1$ )	17 ( $\pm 1$ )
Hect- PE7	2,1	K-Hect Sre	545 ( $\pm 44$ )	36 ( $\pm 4$ )	886 ( $\pm 93$ )	22 ( $\pm 2$ )	16 ( $\pm 1$ )
Hect- PE8	1,4	Mg-Hect Sre	510 ( $\pm 43$ )	34 ( $\pm 2$ )	1185 ( $\pm 78$ )	22 ( $\pm 2$ )	17 ( $\pm 1$ )
Hect- PE9	2,0	Ca-Hect Sre	526 ( $\pm 24$ )	32 ( $\pm 3$ )	1077 ( $\pm 94$ )	22 ( $\pm 1$ )	19 ( $\pm 1$ )
Hect- P10	1,7	Ba-Hect Sre	501 ( $\pm 29$ )	30 ( $\pm 5$ )	1169 ( $\pm 178$ )	23 ( $\pm 1$ )	11 ( $\pm 2$ )
Hect- PE11	2,4	Na-Hect Sre 5% TPAHD	513 ( $\pm 33$ )	26 ( $\pm 5$ )	807 ( $\pm 56$ )	25 ( $\pm 2$ )	17 ( $\pm 1$ )
Hect- PE12	4,5	Mg-Hect Sre 5% TPAHD	591 ( $\pm 27$ )	30 ( $\pm 3$ )	957 ( $\pm 78$ )	24 ( $\pm 1$ )	15 ( $\pm 1$ )
Hect- PE13	1,7	Na-Hect Sre 5% TMAUD	502 ( $\pm 13$ )	29 ( $\pm 5$ )	891 ( $\pm 76$ )	23 ( $\pm 1$ )	16 ( $\pm 1$ )
Hect- PE14	2,9	Na-Hect Sre 10% TMAUD	530 ( $\pm 11$ )	37 ( $\pm 3$ )	1004 ( $\pm 67$ )	24 ( $\pm 1$ )	16 ( $\pm 1$ )
Hect- PE15	10,0	Na-Hect Sre 15% TMAUD	487 ( $\pm 17$ )	33 ( $\pm 4$ )	865 ( $\pm 81$ )	21 ( $\pm 1$ )	14 ( $\pm 2$ )
Hect- PE16	4,7	Na-Hect Sre 15% TMAUD-G	542 ( $\pm 24$ )	25 ( $\pm 2$ )	743 ( $\pm 69$ )	24 ( $\pm 1$ )	14 ( $\pm 1$ )

X: Trägeranteil;  $\sigma_R$ : Reißfestigkeit;  $\varepsilon_R$ : Reißdehnung;  $\sigma_F$ : Fließspannung;  $\varepsilon_F$ : Fließdehnung



Des Weiteren ist zu erwähnen, dass durch eine Modifikation einzelner Zwischenschichten mit organischen Ammoniumkationen keine Erhöhung des E-Moduls erzielt wird, ein Vergleich mit den Polymerproben mit Na-Hectorit als Füllstoff zeigt, dass die gleichen Größenordnungen im Rahmen der Messgenauigkeit erreicht werden. Die wenigen hydrophobisierten Zwischenschichten haben demzufolge noch keinen starken Einfluss auf den E-Modul, es kann somit davon ausgegangen werden, dass es durch die geringe partielle Organophilierung wahrscheinlich noch zu keiner signifikant verbesserten Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix kommt.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der pulverdiffraktometrischen Untersuchung, da auch bei den organophilierten Trägermaterialien noch keine nennenswerte Aufweitung des Zwischenschichttraums zu erkennen ist und somit auch kaum eine Interkalation des Polymers in die Zwischenschichten der verschiedenen Hectorit-Proben stattgefunden hat. *Jordan* beschreibt ebenfalls, dass ein Ansteigen des E-Moduls bei modifizierten Füllstoffen erst bei einem Steigen des Interkalationsgrades des Polymers in das Schichtsilicat zu verzeichnen ist.<sup>[15]</sup>

Ob höhere Anteile an organischen Kationen eine Erhöhung des E-Moduls zur Folge hätten, was eine verbesserte Anbindung an das Polymer zeigen würde, konnte nicht nachgewiesen werden, da die heterogenen Katalysatorsysteme mit diesen Trägermaterialien nur wenig aktiv in der heterogenen Olefinpolymerisation sind. Eventuell könnten jedoch Systeme mit sehr geringer Polymerisationsaktivität dazu genutzt werden durch „Anpolymerisieren“ ein Additiv herzustellen, das leicht im Extruder mit Polyethen compoundiert und auf die mechanischen Eigenschaften hin untersucht werden kann.

In Tabelle 23 sind die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Reißfestigkeit, Reißdehnung) von unterschiedlich hergestellten Polyethen-Schichtsilicat-Nanokomposite (Silicatanteil: ca. 4 – 5 Gew.%) sowie von **Hect-PE4** (4,5 Gew.-% Trägeranteil) gegenübergestellt.

**Tabelle 23:** Mechanische Eigenschaften von unterschiedlich hergestellten PE-Nanokompositen im Vergleich zu **Hect-PE4**.

Bez.	X [Gew.-%]	Träger	E-Modul [MPa]	$\sigma_R$ [MPa]	$\varepsilon_R$ [%]	$\sigma_F$ [MPa]	$\varepsilon_F$ [%]
Homo-PE <sup>[59]</sup>	—	—	572 ( $\pm 50$ )	35 ( $\pm 2$ )	1366 ( $\pm 106$ )	21	16
OB-PE <sup>[127]</sup>	5,0	organophiler Bentonit	440	17	180	—	—
PHY-PE <sup>[128]</sup>	4,1	physisorbiert Montmorillonit	178 ( $\pm 13$ )	32 ( $\pm 1$ )	590 ( $\pm 139$ )	—	—
K10-PE <sup>[59]</sup>	5,0	Montmorillonit K10	415 ( $\pm 33$ )	34 ( $\pm 2$ )	839 ( $\pm 93$ )	18	17
Hect-PE4	4,5	Na-Hect Sre	634 ( $\pm 28$ )	27 ( $\pm 1$ )	985 ( $\pm 113$ )	22 ( $\pm 1$ )	13 ( $\pm 2$ )

X: Trägeranteil;  $\sigma_R$ : Reißfestigkeit;  $\varepsilon_R$ : Reißdehnung;  $\sigma_F$ : Fließspannung;  $\varepsilon_F$ : Fließdehnung

Das Polymer **OB-PE** wird in situ hergestellt mit einem Gemisch aus MAO mit voraktiviertem  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und organophilisiertem (Dimethylstearylbenzylammoniumionen als Zwischenschichtkationen) Bentonit.<sup>[127]</sup> Jérôme et al. stellt heterogene Metallocenkatalysatoren mittels der polymerization filling technique her, bei der natürlicher (nicht säureaktivierter) Montmorillonit mit MAO vorbehandelt und im Anschluss daran CGC (Halbsandwich-Titankomplex, DOW) immobilisiert wird. Das so hergestellte Polymer (**PHY-PE**) ist auf der Silicatoberfläche nur physisorbiert.<sup>[128]</sup>

Bereits Polyethen, das mit einem heterogenen Katalysatorsystem auf säureaktiviertem Montmorillonit K10 gebildet wird, **K10-PE**, weist im Vergleich zu diesen Polymeren verbesserte mechanische Eigenschaften auf. Dies spricht für eine sehr gute Anbindung des Polymers an die Oberfläche des Füllstoffs, auf Grund der Immobilisierung des Cokatalysators TIBA direkt auf der Schichtsilicatoberfläche, was durch die oben beschriebenen Synthesemethoden (**OB-PE**, **PHY-PE**) so nicht realisiert werden kann.

Eine weitere Verbesserung der mechanischen Kennwerte der Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposite ist durch den Einsatz von synthetischen Schichtsilicaten zu

verzeichnen (**Hect-PE4**). Dies hängt vermutlich von der größeren lateralen Ausdehnung der Kristallite des synthetischen Na-Hectorits ab, dadurch liegen bei gleichem Aspektverhältnis (im Vergleich zu natürlichen Schichtsilicaten) steifere Schichtpakete vor, wodurch Kompositmaterialien mit hoher Festigkeit und Steifigkeit erhalten werden (Kapitel: 3.2.1).



## **7 Experimenteller Teil**

### **7.1 Arbeitstechnik und Ausgangsmaterialien**

Die Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden mittels Schlenktechnik, mit Argon als Inertgas unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel Toluol und Heptan wurden über einer Na/K-Legierung getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Der säureaktivierte Montmorillonit K10 wurde bei Fluka erworben. Die eingesetzten synthetischen Schichtsilicate wurden am Lehrstuhl ACI der Universität Bayreuth hergestellt.

Die calcinierten Trägermaterialien wurden in einem Wirbelbettoven bei 200 °C dynamisch im Argonstrom für 2 h getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Ethen (Reinheit 2,8) wurde von der Firma Linde bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Triisobutylaluminium (TIBA: 1,0 M Lösung in Hexanfraktion) stammte von der Firma Fluka.

Das als Präkatalysator eingesetzte Metallocen Di(cyclopentadienyl)-zirconiumdichlorid (99 %) wurde bei der Firma Strem erworben.

Die Dispergierung des 60 % K-Hectorits erfolgte in einem Microfluidizer Modell M-110Y bei einem Druck von 1100 bar (maximal Druck 1586 bar). Die Fördermenge beträgt 250 – 600 ml, bei einem Hubvolumen von 6,1 ml und einer Hubzahl von 70 min<sup>-1</sup>. Das Düsensystem besteht aus einer 200 Vordüse Typ H30Z und der Hauptdüse 100 µm Typ H10Z die in Reihe geschaltet sind.

Alle Polymerisationen wurden in einem 1 l Stahlbehälter der Firma Büchi (Modell: BEP 280) durchgeführt.

## **7.2 Physikalisch-chemische Messungen**

### **7.2.1 Charakterisierung von Trägermaterial / Katalysatorsystem**

#### **7.2.1.1 Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy**

##### **ICP-OES**

Der Aufschluss der Schichtsilicate erfolgte in geschlossenen Teflon-Druckaufschlussgefäßen in einem MLS 1200 Mega Mikrowellengerät der Firma MLS, Mikrowellen-Labor-Systeme. Die Zusammensetzung der Säurematrix war 1,5 ml HCl (30 %), 0,5 ml HNO<sub>3</sub> (65 %), 0,5 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %) und 1,5 ml HBF<sub>4</sub> (48 %).

Die Messungen wurden an einem ISA JOBIN YVON JY24 mit einer Cross-Flow-Zerstäuber kammer durchgeführt. Der Elementstandard für Aluminium wurde durch Verdünnen einer AAS-Standardlösung mit einer Mischung der zum Aufschluss verwendeten Säuren hergestellt.

#### **7.2.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie TEM**

Die TEM-Bilder wurden an einem Transmissionselektronenmikroskop CEM 902 der Firma Zeiss vermessen (Beschleunigungsspannung 80 kV, Abbildung im Hellfeldmodus).

Mit einem Diamantmesser an einem Ultracut E der Firma Leica wurden die Dünnschnitte (ca. 50 nm) aus den für die Zugprüfung gepressten Polymerfilmen gefertigt und auf einen Wasserfilm gezogen.

Die reinen Schichtsilicatproben wurden in das Epoxy-Harz (EPO-TEK 301 der Firma Polytec) eingebettet und anschließend Dünnschnitte bei Raumtemperatur angefertigt.

#### **7.2.1.3 Pulverdiffraktometrie**

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an einem Stoe Transmissionsdiffraktometer, Typ STADI P, mit Ge-Monochromator und linearem PSD mit Co-K<sub>α1</sub>-

Strahlung aufgenommen. Zur Präparation wurden Markröhrchen ( $\varnothing = 0,5 - 0,7$  mm) verwendet.

#### **7.2.1.4 Physisorption**

Die Bestimmung der BET-Oberfläche  $S_{BET}$  [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] der Schichtsilicate erfolgte am Autosorb 1 der Firma Quantachrome mit  $\text{N}_2$  als Adsorbat bei 77,35 K (Temperatur von Flüssig-Stickstoff).

Die Na-Hectorit-Proben wurden bei 200 °C für 24 h im Hochvakuum ausgegast. Die organophilierten Silicate wurden bei 80 °C im HV ausgeheizt.

Für die Adsorptionsisotherme wurden 20 Adsorptions- und 20 Desorptionspunkte aufgenommen. Die Auswertung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung wurde mittels BET- bzw. BJH-Theorie durchgeführt.

#### **7.2.1.5 FTIR-Spektroskopie**

Die DRIFT-Spektren wurden an einem FTIR-Spektrometer von Bruker (Typ IFS 66V) mittels diffuser Reflexion aufgenommen. Die Messung der Referenzsubstanz KBr sowie der Probensubstanz erfolgte im offenen Tiegel, wobei die Probenkammer jeweils mit getrockneter Druckluft gespült wurde.

Die Transmissionsspektren wurden mittels eines KBr-Presslings (500 mg KBr / 1 mg Probensubstanz) im Vakuum aufgenommen.

#### **7.2.1.6 Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie**

Die Festkörper MAS-NMR-Untersuchungen wurden bei einer Rotationsfrequenz von 6 kHz an einem Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Bruker, Karlsruhe) gemessen. Die dipolare Kopplung zu den Protonen wurde, während der Akquisitionszeit, mit einer TPPM-Sequenz unterdrückt.

Für Messungen mit direkter Anregung, bei denen die Intensitätsverhältnisse der Resonanzen bestimmt werden können, wurden mit einer transversalen Magnetisierung für die X-Kerne mit drei direkt aufeinander folgenden 90°-Pulsen

erzeugt. Die 90°-Impulslänge betrug 2,2  $\mu$ s und die Wiederholzeit 30 s und 60 s für  $^{29}\text{Si}$  sowie 1 - 4 s für  $^1\text{H}$  und  $^{27}\text{Al}$ .

## **7.2.2 Charakterisierung der Polymere**

### **7.2.2.1 Viskosimetrie**

Die Molekulargewichtsbestimmung ( $M_v$ ) mittels Viskosimetrie der PE-Proben wurde an einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter bei 135 °C in cis/trans-Decalin als Lösungsmittel durchgeführt. Die Probenmenge (15 mg) wurde innerhalb von zwei bis vier Stunden bei 140 °C in 45 ml Decalin gelöst, unlösliche Bestandteile vor der Messung abfiltriert. Die Bestimmung von  $M_v$  erfolgte anhand von Eichkurven für verschiedene PE-Konzentrationen ( $c = 3 \text{ g/dl}$ ).

### **7.2.2.2 Focused Beam Reflectant Measurement- FBRM**

Die Erfassung der Dispergierfähigkeit der Na-Hectorit-Katalysatorsysteme erfolgte mittels der FBRM-Methode an dem LabMax der Firma Mettler Toledo. Dazu wurden 0,5 g Trägermaterial mit 3 mmol TIBA und 0,15 mmol  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  belegt und in 200 ml absolutem Heptan in einem Glasdruckautoklaven mit einem aufwärts Impellerrührer bei 700 rpm getestet.

### **7.2.2.3 Zugprüfung**

Die PE-Proben wurden mittels einer Formpresse (Carver Inc.; max. Druck: 25 t, max. Temperatur: 500 °C) bei 210 °C (PE) zu Filmen gepresst. Dabei wurde mit einem 600  $\mu$ m Rahmen und Krypton-Trennfolie gearbeitet (kurz ohne Druck, 3 min 5 t) und anschließend bei RT abgekühlt. Für die Zugprüfung wurden aus den Filmen Probenstäbchen DIN 53504S3A (Länge: 16 mm, Breite: 4 mm, Dicke: 0,4 - 1,0 mm) gestanzt.

Die mechanischen Polymereigenschaften der PE-Nanokomposite wurden an einer Universal Zugprüfmaschine INSTRON 5565 mit einer 1 kN Kraftmessdose durchgeführt. Die Zuggeschwindigkeit betrug 4 bzw. 40 mm/min.

## **7.3 Technische und präparative Verfahren am Schichtsilicat**

### **7.3.1 Trocknung**

Für die Versuche mit calciniertem Träger wurde der synthetische Na-Hectorit bei 250 °C in einem Wirbelbettoven dynamisch im Argonstrom für jeweils 2 h getrocknet und anschließend unter Argon aufbewahrt.

Für die übrigen Polymerisationen erfolgte eine Teiltrocknung bei 80 °C im Hochvakuum, um das Zwischenschichtwasser größtenteils zu entfernen, das den Metallocenkatalysator zerstören könnte, wurde ein Überschuss an TIBA zugegeben.

### **7.3.2 Säurebehandlung der verschiedenen Hectorite**

Für die Säurebehandlung der Hectorite wurde 1,5 g des Schichtsilicats mit 50 ml 1 M Salzsäure bei Raumtemperatur geschüttelt. Von dem Reaktionsgemisch wurde die überstehende Lösung abzentrifugiert, das Material Cl<sup>-</sup>-frei gewaschen (überprüft mit Silbernitratlösung) und anschließend bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

Die Aktivierung der Hectorit-Proben für die <sup>27</sup>Al-MAS-NMR-Messungen wurde mit einer 1 M Salzsäure der Firma Merck (Salzsäure Suprapur, Aluminiumgehalt: max. 5,0 ppb) durchgeführt, um durch die Behandlung mit Säure keine Aluminiumionen in die Proben zu verschleppen.

### **7.3.3 Kationenaustauschreaktionen**

#### **7.3.3.1 Austausch mit anorganischen Kationen**

2,0 g Na-Hectorit wurde jeweils mit 50 ml 1 M wässrigen Salz-Lösung der jeweiligen Kationen versetzt und bei 80 °C im Überkopfschüttler für drei Tage zur Reaktion gebracht. Die Salzlösung wurde täglich abzentrifugiert und anschließend erneuert. Abschließend wurde der Hectorit halogenidionenfrei mit VE-Wasser gewaschen

(Test mit  $\text{AgNO}_3$ ). Die Proben wurden bei 60 °C im Trockenschrank vorgetrocknet und anschließend zur weiteren Trocknung für drei Tage bei 80 °C im HV aufbewahrt und danach unter Argon gelagert.

#### **7.3.3.2 Darstellung der organischen Kationen**

Für die Synthese der Ammoniumsalze wurden die 1-Halogenalkyle jeweils im Überschuss (ca. 10 %) mit den entsprechenden Trialkylaminen in Ethanol, bei 70 °C für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufreinigung erfolgte nach Entfernen des Lösungsmittels durch Umkristallisation in geeigneten Lösungsmitteln.<sup>[129]</sup>

#### **7.3.3.3 Austausch mit organischen Kationen**

Für wasserlösliche Ammoniumsalze (Tetramethylammonium, 6-Aminohexansäure) erfolgte die Austauschreaktion des Na-Hectorits ( $x = 0,5$ ) unter den gleichen Bedingungen wie in Kapitel 7.3.3.1 beschrieben.

Ammoniumsalze mit langen organischen Ketten  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  wurden analog mit dem Na-Hectorit umgesetzt, jedoch in einer gesättigten wässrig/ethanolischen (1:1) Lösung.

#### **7.3.3.4 Teilweiser Austausch mit organischen Kationen**

Für einen teilweisen Austausch der Zwischenschichtkationen gegen organische Salze wurde der Na-Hectorit exakt eingewogen und die stöchiometrische Menge des Ammoniumsalzes in einer wässrigen bzw. wässrig/ethanolischen Lösung zugegeben. Um die Äquilibration des Systems sicherzustellen wurde das Material für 7 Tage bei 80 °C unter permanentem Schütteln aufbewahrt. Nach dem Zentrifugieren wurde der Rückstand mit einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1) halogenidionenfrei gewaschen (Test mit  $\text{AgNO}_3$ ). Anschließend erfolgte eine Vortrocknung bei 80 °C im Trockenschrank.

## **7.4 Heterogene Ethenpolymerisation**

### **7.4.1 Darstellung des heterogenen Katalysatorsystems**

Das jeweilige Trägermaterial wurde in 10 ml absolutem Toluol unter Argonatmosphäre suspendiert, mit dem Cokatalysator TIBA (1 M in Hexan) langsam versetzt und die Suspension einen Tag lang gerührt. Anschließend wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der Reaktionsansatz noch zweimal mit ca. 10 ml absolutem Toluol gewaschen. Danach wurde der Präkatalysator Zirconocendichlorid  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (0,025 M in Toluol) zugegeben. Der Überstand wurde nach 1 h abdekantiert und der Rückstand erneut mit jeweils ca. 10 ml absolutem Toluol zweimal gewaschen.

### **7.4.2 Ethenpolymerisation („Slurry“-Polymerisation: Polymerisation in Heptan mit geträgertem Katalysator)**

Die Polymerisation findet in einem auf 50 °C thermostatierten und mit Argon gespülten Reaktor statt in dem 200 ml absolutes Heptan und das heterogene Katalysatorsystem, suspendiert in 10 ml absolutem Toluol, vorgelegt wurden. Zum starten wurden 10 bar Ethendruck angelegt und nach 1 h die Reaktion durch ablassen des Druck abgebrochen. Das erhaltene Polyethen wurde bei ca. 70 °C bis zur vollständigen Gewichtskonstanz getrocknet.

## 8 Zusammenfassung

Prof. Weiss *et al.* haben an der Universität Bayreuth heterogene Katalysatorsysteme entwickelt, basierend auf einem natürlichen säureaktivierten Montmorillonit K10 welcher den Cokatalysator TIBA immobilisiert und mit verschiedenen Zirconocen- und Titanocenkomplexen äußerst aktive Katalysatoren für die Olefinpolymerisation bildet.

Um die Zusammenhänge zwischen der Anbindung des Katalysatorsystems an das Schichtsilicat und der Aktivität in der Polymerisation genauer zu untersuchen wurde das synthetische Schichtsilicat Na-Hectorit für die heterogene metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation aktiviert und mittels unterschiedlicher Methoden (Pulverdiffraktometrie, N<sub>2</sub>-Physisorption, FTIR- und <sup>29</sup>Si-, <sup>27</sup>Al-, <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektroskopie) charakterisiert. Durch die Einwirkung der Säure werden zum einen die Zwischenschichtkationen des Hectorits gegen Protonen und Magnesiumkationen aus der Oktaederschicht ausgetauscht, was sich in den veränderten Hydratationszuständen der Zwischenschichten widerspiegelt. Zum anderen werden die klar begrenzten Hectoritkristallite von den Rändern her von der Säure angegriffen, woraus zunächst die tangling Tetraederschicht resultiert, die nach und nach zu amorpher Kieselsäure kondensiert. Auf Grund dessen weist auch der säureaktivierte Na-Hectorit im Vergleich zu dem ursprünglichen Material (4,9 m<sup>2</sup>/g) eine sehr viel größere spezifische Oberfläche (64,0 m<sup>2</sup>/g) sowie auch eine veränderte Porengröße und Porenverteilung auf. Das Ausfransen der Kristallite von den Rändern her hat zur Folge, dass die Struktur ungeordneter wird und so neue Poren entstehen, was auch der Anstieg im Gesamtporenvolumen von 0,029 m<sup>3</sup>/g auf über das 7-fache (0,213 m<sup>3</sup>/g) zeigt.

Diese strukturellen Veränderungen des Na-Hectorits durch die Einwirkung der Säure können auch mittels FTIR- und Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie detektiert werden, wie die Entstehung von amorpher isolierten Silanolgruppen in der tangling Tetraederschicht und der amorphen Kieselsäure (FTIR; Q<sup>4</sup>, <sup>29</sup>Si-, <sup>1</sup>H-MAS-NMR). Ebenso lässt sich die erhöhte Acidität des säurebehandelten Materials feststellen,



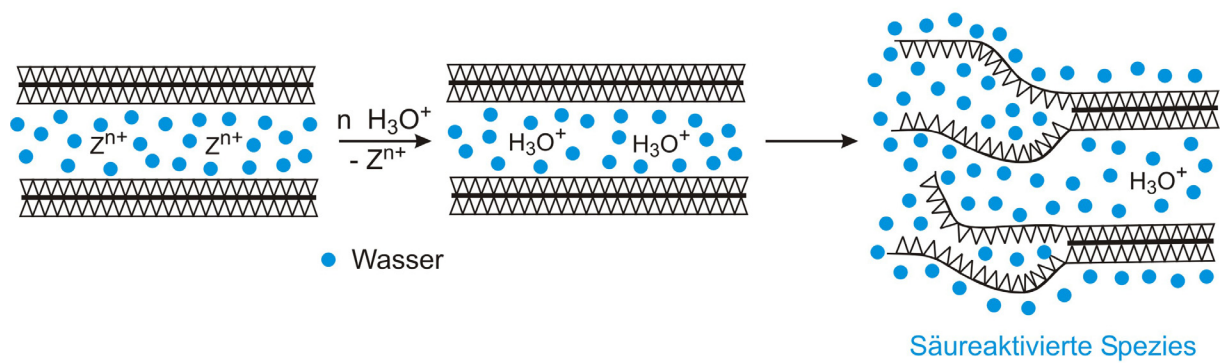
auf Grund der vorhandenen aciden Protonen im Zwischenschichtraum des Na-Hectorits ( $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum).

Nach der Reaktion des säureaktivierten Na-Hectorits mit Triisobutylaluminium TIBA ist keine signifikante Änderung in den Pulverdiffraktogrammen der unterschiedlichen Materialien zu verzeichnen, was dafür spricht, dass eine Reaktion in der durch die Einwirkung der Säure entstandenen tangling Tetraederschicht stattfindet.

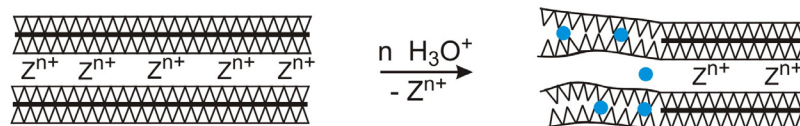
Die Isobutylgruppen des TIBA's können sowohl im FTIR- als auch im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum nachgewiesen werden, was eine chemische Anbindung des Cokatalysators an die Silicatoberfläche belegt, die an den isolierten SiOH-Gruppen der tangling Tetraederschicht bzw. amorphen Kieselsäure lokalisiert ist (FTIR-,  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum).

Da es sich bei dem verwendeten Na-Hectorit um ein synthetisches aluminiumfreies Schichtsilicat handelt ist das detektierte Aluminiumsignal ( $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum) eindeutig auf den Cokatalysator TIBA zurückzuführen. Auf Grund des Quadrupolkerns  $^{27}\text{Al}$  und der daraus resultierenden Linienverbreiterung im MAS-NMR-Spektrum kann die Koordination des detektierten Aluminiums und die Anzahl der unterschiedlichen Al-Spezies anhand des  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrums nicht eindeutig festgestellt werden. Jedoch deuten die Ergebnisse stark auf die von *Wirth*<sup>[59]</sup> postulierte immobilisierte fünffach koordinierte Aluminiumspezies als dominierende Koordinationsverbindung hin (mehr als 50 %), die sich auf der Oberfläche des säureaktivierten Na-Hectorits ausbildet.

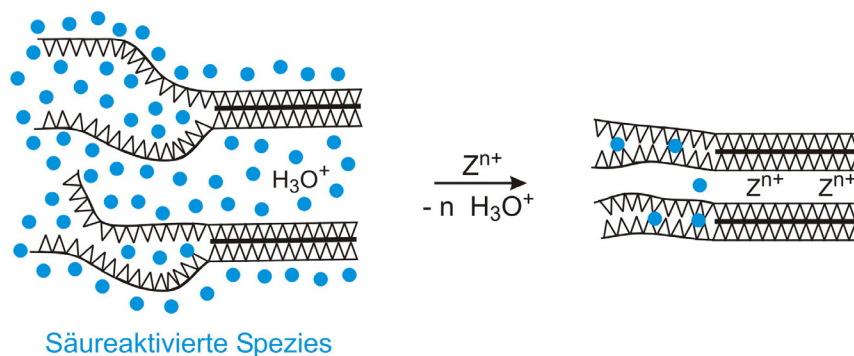
Der synthetische Na-Hectorit ist nach geeigneter Säureaktivierung entsprechend dem natürlichen Montmorillonit in der Lage, den Cokatalysator TIBA zu immobilisieren und  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  für die heterogene Olefinpolymerisation zu aktivieren. Durch Variation der Zwischenschichtkationen des Hectorits ( $\text{Z}^{\text{n}+}$ -Hectorit;  $\text{Z}^{\text{n}+}$ :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und unterschiedliche organische Ammoniumionen) wurde der Zusammenhang zwischen den Aktivierungseigenschaften und der Acidität der verschiedenen Kationen in den Zwischenschichten sowie der unterschiedliche Quellfähigkeit (in 1 M HCl) der Materialien untersucht.



(a) Quellfähige Zwischenschichten



(b) Kollabierte Zwischenschichten



(c) Austausch der Zwischenschichtkationen nach Säureaktivierung

**Abbildung 70:** Einfluss der Zwischenschichtkationen auf die Säureaktivierung von Schichtsilicaten.

Um ein Schichtsilicat für die heterogene Olefinpolymerisation durch Säurebehandlung zu aktivieren, muss dieses im wässrigen Medium quellfähig sein, damit der Zwischenschichtraum für die Protonen sehr gut zugänglich ist (Abbildung 70, a;  $Z^{n+}$ :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) und dadurch ein leichter Angriff der Säure auf die Silicatschichten erfolgt. Bei nichtquellfähigen Schichtsilicaten kann die Säure nur sehr langsam von den Rändern her die Silicatschichten angreifen (Abbildung 70, b;  $Z^{n+}$ :  $\text{Cs}^+$ , organische Kationen), diese

Materialien sind nicht aktiv in der heterogenen Olefinpolymerisation. Es hat sich gezeigt, dass nicht nur die gebildeten isolierten Silanolgruppen in der tangling Tetraederschicht für die Bildung eines aktiven heterogenen Katalysatorsystems nötig sind, sondern auch Brønstedt-Acidität in den angrenzenden Zwischenschichträumen, die auf Grund des nicht hydratisierten Zwischenschichtraums bei nichtquellfähigen  $Z^{n+}$ -Hectoriten ( $Z^{n+}$ :  $\text{Cs}^+$ , organische Kationen) fehlt. Denn bereits aktivierte Materialien verlieren die Fähigkeit TIBA zu immobilisieren, wenn keine ausreichende Brønstedt-Acidität im Zwischenschichtraum mehr vorhanden ist (Abbildung 70, c;  $Z^{n+}$ :  $\text{Cs}^+$ , organische Ammoniumionen).

Mit diesen heterogenen Katalysatorsystemen bilden sich in situ, direkt während der Polymerisation, Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposite, deren außergewöhnlichen Eigenschaften mittels pulverdiffraktometrischen Untersuchungen, TEM-Aufnahmen und mechanischen Zugprüfungen charakterisiert wurden.

Die Anbindung des synthetischen Hectorits an das Polyethen ist sehr gut, auf Grund der chemischen Bindung des Cokatalysators an das Schichtsilicat, was hervorragende mechanische Eigenschaften des Nanokomposits bewirkt. Die Polyethen-Hectorit-Nanokomposite zeigen im Vergleich zu anderen Polyethen-Schichtsilicat-Nanokompositen einen drastisch erhöhten E-Modul. Auch das auf die entsprechende Syntheseroute mit natürlichem Montmorillonit K10 hergestellte Polyethen-Nanokomposite kann keine vergleichbaren Ergebnisse liefern. Mit dem synthetischen Na-Hectorit steht also ein Trägermaterial zur Verfügung, dass zum einen eine homogene Verteilung der Schichtladung aufweist und zudem extrem große Kristallite besitzt, was äußerst wichtige Voraussetzungen für die Herstellung von Nanokompositen sind.

Die Anbindung des Trägermaterials an die Polymermatrix sowie dessen homogene Verteilung im Polymer kann durch entsprechende Organophilierung des Schichtsilicats zusätzlich noch verbessert werden. Da diese Systeme jedoch nur eine sehr geringe Aktivität in der heterogenen Olefinpolymerisation zeigen, erscheint es sinnvoll auf diesem Weg Masterbatches für eine Schmelzcompoundierung im Extruder herzustellen.

## 9 Summary

Prof. *Weiss et al.* successfully developed a heterogeneous catalyst system based on montmorillonite K10, the cocatalyst triisobutyl aluminium TIBA and metallocenes which form the active metallocenium cation. This heterogeneous metallocene catalyst polymerizes ethylene as well as propylene with high activities.

In order to investigate the correlation between the immobilisation of the catalyst on the layered silicate and the activity in the polymerization, synthetic Na-hectorite was activated for the heterogeneous olefin polymerization and characterized with XRD, N<sub>2</sub> physisorption, FTIR spectroscopy and <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>1</sup>H MAS NMR spectroscopy. Due to the acid treatment, the interlayer cations are exchanged by both, protons of the HCl and dissolved Mg<sup>2+</sup> from the octahedral layer, leading to an increased hydration state of the interlayer space. Furthermore, the edge attack by the acid results in tangling tetrahedral layers, which can condense to amorphous silica in the course of the acid treatment. Hence the specific surface area of the acid activated Na-hectorite is much larger (64.0 m<sup>2</sup>/g) than that of the pristine material (4.9 m<sup>2</sup>/g). Concomitantly, new pores are created, leading to a new over-all pore volume (0.213 m<sup>3</sup>/g) which is seven times greater than the one of the pristine material (0.029 m<sup>3</sup>/g).

These structural changes caused by the acid treatment, like the transformation to amorphous silica and the defect site silanol groups at the tangling tetrahedral regions, can be detected by FTIR and MAS NMR spectroscopy (FTIR; Q<sup>4</sup>, <sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H MAS NMR). The increased acidity of the acid activated material can be proven by detecting the acid protons in the interlayer space of the Na-hectorite (<sup>1</sup>H MAS NMR).

After the reaction of the acid activated Na-hectorite with TIBA, no significant changes in the XRD patterns can be observed, which indicates the bonding of the TIBA to the created tangling tetrahedral regions.

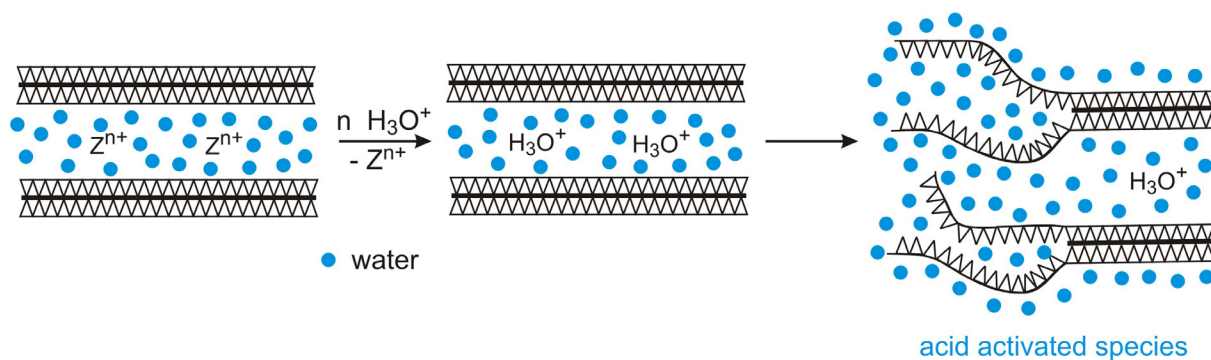
The isobutyl groups of the TIBA can be detected with FTIR as well as with  $^1\text{H}$  MAS NMR which proves that the cocatalyst is covalently bonded on the silicate surface both at the tangling tetrahedral regions and the amorphous silica (FTIR,  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR).

Since the synthetic Na-hectorite exhibits no structural aluminium, the detected aluminium signal ( $^{27}\text{Al}$  MAS NMR) definitely belongs to the cocatalyst TIBA. Due to the quadrupole character of aluminium the signal in the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra is broadened. Therefore, the coordination of the detected aluminium and the number of the different aluminium species can not clearly be detected. However, these results strongly indicate that the predominate complex compound (more than 50 %), is an immobilized aluminium species, as postulated by *Wirth*<sup>[59]</sup>, which is generated at the surface of the acid activated Na-hectorite.

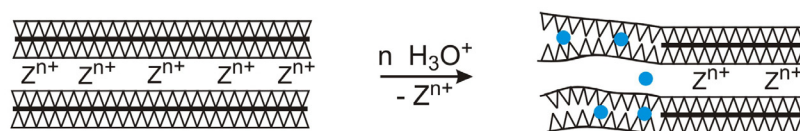
After adequate acid activation synthetic Na-hectorite is able to immobilize the cocatalyst TIBA and to form the active metallocenium cation, which polymerizes both ethylene and propylene with high activities in respect to natural montmorillonite. By alternating the interlayer cations of the hectorite ( $\text{Z}^{n+}$ -hectorite;  $\text{Z}^{n+}$ :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and various organic ammonium cations), the correlation between the activation properties, the acidity of the varying interlayer cations and the different swellability (in 1 M HCl) of these silicates was investigated.

The polymerization activity of the acid activated silicates strongly depends on the swellability of the different  $\text{Z}^{n+}$ -hectorites in water (HCl). The interlayer space has to be accessible for the protons of the acid (figure 71, a;  $\text{Z}^{n+}$ :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). If the interlayer space is collapsed, only a very slow edge attack of the acid is possible (figure 71, b;  $\text{Z}^{n+}$ :  $\text{Cs}^+$ , organic ammonium cations) and these materials are not active in heterogeneous olefin polymerization. It has been found that not only isolated SiOH-groups in the tangling tetrahedral regions are responsible for an active heterogeneous catalyst but also Brønstedt acidity in the interlayer space is necessary. If Brønstedt acidity is lacking like in the non-hydrated interlayer spaces of non-swelling  $\text{Z}^{n+}$ -hectorites ( $\text{Z}^{n+}$ :  $\text{Cs}^+$ , organic cations), already activated silicates

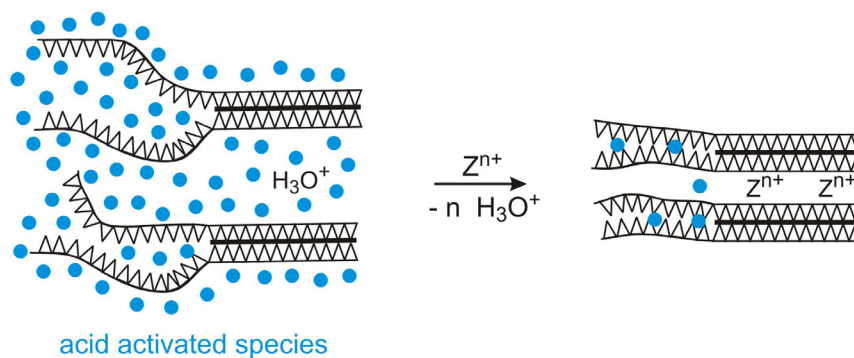
lose their ability to immobilize TIBA (figure 71, c;  $Z^{n+}$ :  $\text{Cs}^+$ , organic cations) and therefore their catalytic activity.



(a) swellable interlayer space



(b) collapsed interlayer space



(c) exchange of interlayer cations after acid activation

**Figure 71:** Influence of the interlayer cations on the acid activation of layered silicates.

The investigated heterogeneous catalyst systems produce in situ during polymerization polymer nanocomposites with extraordinary properties, as characterized by XRD, TEM and tensile strength measurements.

Due to the covalent bonding of the catalyst at the layered silicate the adhesion of the polyethylene to the synthetic hectorite is very good, resulting in excellent mechanical properties of the nanocomposites. These polyethylene hectorite nanocomposites reveal drastically enhanced Young's modulus in comparison to conventional polyethylene silicate nanocomposites. Even nanocomposites with natural montmorillonite produced with a similar synthesis do not show comparable results. Synthetic Na-hectorite exhibits both a homogeneous layer charge distribution and large crystallites which are crucial properties for high quality polymer nanocomposites.

The adhesion of the silicate to the polymer and its homogeneous distribution in the polymer matrix can be enormously enhanced by an organophilic modification of the silicates. These systems show very low activity in heterogeneous olefin polymerization so it is suggestive to build Masterbatches with these organophilic silicates for melt mixing in an extruder.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1.] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559-3592.
- [2.] U. Hänsler, Knochenarbeit mit Kristallen und Molekülen, MaxPlanckForschung, Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., Berlin, **4/2002**, pp. 38-43.
- [3.] R. Wengenmayer, Harte Arbeit an weicher Materie, MaxPlanckForschung, Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V., Berlin, **3/2001**, pp. 52-61.
- [4.] V. Petkov, V. Parvanov, P. Trikalitis, C. Malliakas, T. Vogt, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8805-8812.
- [5.] E. Fois, A. Gamba, A. Tilocca, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2003**, 57, 263-272.
- [6.] D. Reinen, P. Kohl, C. Muller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 97-103.
- [7.] H. J. Gao, B. H. Ji, I. L. Jager, E. Arzt, P. Fratzl, *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America* **2003**, 100, 5597-5600.
- [8.] G. M. Kim, *Habilitationsschrift, Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg **2007**.
- [9.] X. Zhu, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, L253-L261.
- [10.] M. Kawasumi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 819-824.
- [11.] S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1539-1641.
- [12.] G. Kickelbick, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39, 46-53.
- [13.] G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83-114.
- [14.] O. Meincke, *Dissertation, Nanocomposite auf Basis elektrisch leitfähiger und nichtleitfähiger Füllstoffe und deren Verwendung in zähmodifizierten Polymerblends*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg **2003**.
- [15.] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing* **2005**, 393, 1-11.
- [16.] G. D. Barber, B. H. Calhoun, R. B. Moore, *Polymer* **2005**, 46, 6706-6714.



- [17.] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, W. Li, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 1919-1925.
- [18.] R. Stephen, C. Ranganathaiah, S. Varghese, K. Joseph, S. Thomas, *Polymer* **2006**, 47, 858-870.
- [19.] G. Beyer, *Polymers & Polymer Composites* **2005**, 13, 529-537.
- [20.] Jasmund K., Lagaly G., *Tonminerale und Tone, Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, Steinkopff Verlag Darmstadt, **1993**.
- [21.] W. L. Ijdo, T. Lee, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 79-83.
- [22.] W. L. Ijdo, T. J. Pinnavaia, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 281-289.
- [23.] <http://de.wikipedia.org/wiki/Bentonit>.
- [24.] C. Breen, J. Madejova, P. Komadel, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 469-474.
- [25.] M. P. Hart, D. R. Brown, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 212, 315-321.
- [26.] P. Komadel, *Clay Miner.* **2003**, 38, 127-138.
- [27.] C. Breen, R. Watson, J. Madejova, P. Komadel, Z. Klapyta, *Langmuir* **1997**, 13, 6473-6479.
- [28.] P. Komadel, J. Bujdak, J. Madejova, V. Sucha, F. Elsass, *Clay Miner.* **1996**, 31, 333-345.
- [29.] G. Luft, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34, 190-199.
- [30.] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, 67, 541-547.
- [31.] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1955**, 67, 426.
- [32.] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708-1710.
- [33.] H. Mori, M. Endo, M. Terano, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 211-220.
- [34.] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 390-392.
- [35.] F. S. Dyachkov, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* **1967**, 2333-&.
- [36.] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1112-1114.
- [37.] E. Zurek, T. Ziegler, *Organometallics* **2002**, 21, 83-92.

- [38.] E. Zurek, T. Ziegler, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 107-148.
- [39.] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347-1376.
- [40.] M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1224-1237.
- [41.] W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 507-508.
- [42.] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* **1982**, 232, 233-247.
- [43.] F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* **1985**, 288, 63-67.
- [44.] U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, M. Leskela, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4348-4355.
- [45.] B. Rieger, C. Troll, J. Preuschen, *Macromolecules* **2002**, 35, 5742-5743.
- [46.] M. D. V. Marques, S. C. Moreira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 192, 93-101.
- [47.] I. N. Meshkova, T. M. Ushakova, T. A. Ladygina, N. Y. Kovaleva, L. A. Novokshonova, *Polymer Bulletin* **2000**, 44, 461-468.
- [48.] S. C. Moreira, M. D. V. Marques, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 2123-2130.
- [49.] M. Klapper, Y. J. Jang, K. Bieber, T. Nemnich, N. Nenov, K. Mullen, *Macromol. Symp.* **2004**, 213, 131-145.
- [50.] W. Q. Wang, L. Wang, *J. Polym. Mater.* **2003**, 20, 1-8.
- [51.] D. H. Lee, K. B. Yoon, W. S. Hun, *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 185-193.
- [52.] A. Conte, M. F. V. Marques, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1887-1893.
- [53.] Z. Guan, Y. Zheng, S. K. Jiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 188, 123-131.
- [54.] J. R. Severn, J. C. Chadwick, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1024-1028.
- [55.] J. R. Severn, N. Kukalyekar, S. Rastogi, J. C. Chadwick, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 150-154.
- [56.] Young A.E., *Dissertation, Ethylene polymerization using a zirconium amidinate supported catalyst*, University of Maryland **2004**.
- [57.] B. Peifer, W. Milius, H. G. Alt, *J. Organometal. Chem.* **1998**, 553, 205-220.
- [58.] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 14, 239-243.

- [59.] C. Wirth, *Dissertation, Montmorillonit K10 als Trägermaterial in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation*, Universität Bayreuth **2005**.
- [60.] S. Botzenhardt, *Dissertation, Ethylenpolymerisation mit homogenen und heterogenen Ziegler-Natta- und Metallocenkatalysatoren*, Universität Bayreuth **1999**.
- [61.] M. Hofmann, *Dissertation, Metallocenkatalysatoren für die homogene und heterogene Olefinpolymerisation*, Universität Bayreuth **2000**.
- [62.] C. B. Liu, T. Tang, B. T. Huang, *J. Catal.* **2004**, 221, 162-169.
- [63.] G. Lagaly, R. Fahn, Ton und Tonminerale, Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie GmbH Weinheim, **4. Auflage/1983**, pp. 311-326.
- [64.] Süd-Chemie AG, Thermoplastische Kunststoff Nanocomposite, **2004**.
- [65.] H. Sato, A. Yamagishi, K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7990-7997.
- [66.] G. Lagaly, A. Weiss, The Layer Charge of Smectite Layer Silicates, Proceedings of the International Clay Conference 1975, Applied Publishing Ltd., Wilmette, **1976**, pp. 157-172.
- [67.] J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4213-4220.
- [68.] W. Seidl, *Dissertation, Hochtemperatursynthese von Smectiten und deren dreidimensional geordnete Einlagerungsverbindungen*, Universität Bayreuth **2005**.
- [69.] A. Stoll, *Dissertation, Synthese ladungshomogener Smectite aus der Schmelze zur Einlagerung von Trischelatmetall(II)-Komplexe-kationen*, Universität Regensburg **2000**.
- [70.] C. Wirth, *Diplomarbeit, Ringöffnende Metathesepolymerisation eines funktionell substituierten Norbornens mit Carben- und Carbinkomplexen und homogene und heterogene Ethylenpolymerisation mit silylsubstituierten Titanocenen*, Universität Bayreuth **2000**.
- [71.] I. Tritto, M. C. Sacchi, M. Locatelli, F. Forlini, Mechanistic Aspects of Olefin Polymerization with Metallocene Catalysts: Evidence from NMR Investigations, Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization, Springer, **2001**, pp. 253-266.
- [72.] U. Flessner, D. J. Jones, J. Roziere, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, M. Trombetta, G. Busca, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 168, 247-256.
- [73.] J. Méring, *Acta Crystallog.* **1948**, 2, 371-377.

- [74.] H. P. He, J. G. Guo, X. D. Xie, H. F. Lin, L. Y. Li, *Clay Miner.* **2002**, 37, 337-344.
- [75.] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
- [76.] K. A. Carrado, R. Csencsits, P. Thiyagarajan, S. Seifert, S. M. Macha, J. S. Harwood, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 3228-3237.
- [77.] P. Kumar, R. V. Jasra, T. S. G. Bhat, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1440-1448.
- [78.] S. Mendioroz, J. A. Pajares, I. Benito, C. Pesquera, F. Gonzalez, C. Blanco, *Langmuir* **1987**, 3, 676-681.
- [79.] S. Kaufhold, *Dissertation, Untersuchungen zur Eignung von natürlich alterierten sowie mit Oxalsäure aktivierten Bentoniten als Bleicherde für Pflanzenöle*, RWTH Aachen **2001**.
- [80.] H. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Clays Clay Miner.* **1994**, 42, 717-723.
- [81.] M. Onal, Y. Sarikaya, T. Alemdaroglu, I. Bozdogan, *Turkish Journal of Chemistry* **2002**, 26, 409-416.
- [82.] F. D. Perez, J. M. Burlitch, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2277-2283.
- [83.] H. A. Prescott, Z. J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch, H. Lieske, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4616-4628.
- [84.] M. Wojciechowska, B. Czajka, M. Pietrowski, M. Zielinski, *Catalysis Lett.* **2000**, 66, 147-153.
- [85.] A. A. Rywak, J. M. Burlitch, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 60-67.
- [86.] J. S. Chen, Q. H. Li, R. R. Xu, F. S. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 34, 2694-2696.
- [87.] K. Heger, *Dissertation, Oberflächenfunktionalisierung synthetischer Kieselsäuren: Beitrag zur Erzeugung und Charakterisierung von Silan- und Phenylgruppen auf Siliciumdioxidoberflächen*, TU Chemnitz **1997**.
- [88.] M. D. Alba, A. I. Becerro, M. A. Castro, A. C. Perdigon, J. M. Trillo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3996-4001.
- [89.] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2023-2026.
- [90.] G. J. Kennedy, M. Afeworki, D. C. Calabro, C. E. Chase, R. J. Smiley, *Applied Spectroscopy* **2004**, 58, 698-704.

- [91.] H. Pfeifer, NMR of Solid Surface, NMR, Basic Principles and Progress, Springer Verlag, Berlin, **1994**, pp. 31-90.
- [92.] K. J. D. Mackenzie, R. H. Meinhold, *Thermochim. Acta* **1994**, 232, 85-94.
- [93.] P. Komadel, J. Madejova, M. Janek, W. P. Gates, R. J. Kirkpatrick, J. W. Stucki, *Clays Clay Miner.* **1996**, 44, 228-236.
- [94.] I. Tkac, P. Komadel, D. Muller, *Clay Miner.* **1994**, 29, 11-19.
- [95.] I. Tritto, D. Zucchi, M. Destro, M. C. Sacchi, T. Dall'Occo, M. Galimberti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 160, 107-114.
- [96.] R. Anwender, C. Palm, O. Groeger, G. Engelhardt, *Organometallics* **1998**, 17, 2027-2036.
- [97.] R. L. Puurunen, A. Root, S. Haukka, E. I. Iiskola, M. Lindblad, A. O. I. Krause, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6599-6609.
- [98.] S. L. Scott, T. L. Church, D. H. Nguyen, E. A. Mader, J. Moran, *Top. Catal.* **2005**, 34, 109-120.
- [99.] A. Grodzicki, P. Piszczek, *Pol. J. Chem.* **1996**, 70, 620-631.
- [100.] H. Schumann, S. Dechert, S. Schutte, J. Y. Hyeon, M. Hummert, B. C. Wassermann, W. Kaminsky, A. Eisenhardt, K. Kohler, J. Eichhorn, *Organometallics* **2003**, 22, 1391-1401.
- [101.] M. C. Xu, A. Arnold, A. Buchholz, W. Wang, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12140-12143.
- [102.] M. D. Alba, M. A. Castro, M. Naranjo, A. C. Perdigon, *Phys. Chem. Miner.* **2004**, 31, 195-202.
- [103.] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Kruger, *J. Organometal. Chem.* **1991**, 411, 37-55.
- [104.] P. L. Bryant, C. R. Harwell, A. A. Mrse, E. F. Emery, Z. H. Gan, T. Caldwell, A. P. Reyes, P. Kuhns, D. W. Hoyt, L. S. Simeral, R. W. Hall, L. G. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12009-12017.
- [105.] J. McManus, S. E. Ashbrook, K. J. D. MacKenzie, S. Wimperis, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 282, 278-290.
- [106.] A. G. Potapov, V. V. Tersikh, G. D. Bukatov, V. A. Zakharov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 122, 61-65.
- [107.] T. Xu, N. Kob, R. S. Drago, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12231-12239.

- [108.] M. D. Alba, M. A. Castro, P. Chain, M. Naranjo, A. C. Perdigon, *Phys. Chem. Miner.* **2005**, 32, 248-254.
- [109.] H. Mori, H. Kono, M. Terano, A. Nosov, V. A. Zakharov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 164, 235-243.
- [110.] C. W. Childs, S. Hayashi, R. H. Newman, *Clays Clay Miner.* **1999**, 47, 64-69.
- [111.] A. F. Hollemann, G. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. ed. Walter de Gruyter, Berlin **1985**, p. 1096.
- [112.] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373-2419.
- [113.] M. Ogawa, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 2593-2618.
- [114.] A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 137-139.
- [115.] C. Breen, A. Moronta, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2702-2708.
- [116.] A. Moronta, V. Ferrer, J. Quero, G. Arteaga, E. Choren, *Appl. Catal. A-Gen.* **2002**, 230, 127-135.
- [117.] J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 423-430.
- [118.] S. W. Kuo, W. J. Huang, S. B. Huang, H. C. Kao, F. C. Chang, *Polymer* **2003**, 44, 7709-7719.
- [119.] S. Y. A. Shin, L. C. Simon, J. B. P. Soares, G. Scholz, *Polymer* **2003**, 44, 5317-5321.
- [120.] L. M. Wei, T. Tang, B. T. Huang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 941-949.
- [121.] A. M. E. Baker, A. H. Windle, *Polymer* **2001**, 42, 667-680.
- [122.] X. C. Dong, L. Wang, W. Q. Wang, G. H. Jiang, Y. Chen, Z. R. Zhao, J. J. Wang, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 31-37.
- [123.] M. Alexandre, P. Dubois, T. Sun, J. M. Garces, R. Jerome, *Polymer* **2002**, 43, 2123-2132.
- [124.] D. Ciprari, K. Jacob, R. Tannenbaum, *Macromolecules* **2006**, 39, 6565-6573.
- [125.] T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, *Polymer* **2002**, 43, 5483-5491.
- [126.] S. Mehta, F. M. Mirabella, K. Rufener, A. Bafna, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 928-936.

- [127.] J. Heinemann, P. Reichert, R. Thomann, R. Mulhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 423-430.
- [128.] P. Dubois, M. Alexandre, R. Jerome, *Macromol. Symp.* **2003**, 194, 13-26.
- [129.] P. Viville, R. Lazzaroni, E. Pollet, M. Alexandre, P. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9007-9012.

## **Erklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht diese oder eine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, Juni 2008

Katrin Sattler